АКАДЕМИЯ НАУК СССР

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА

Том V

8

1960

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Главный редактор В. А. КОТЕЛЬНИКОВ

Заместители гл. редактора: Д. В. ЗЕРНОВ, Ю. Б. КОБЗАРЕВ

Редакционная коллегия:

А. И. БЕРГ, Б. А. ВВЕДЕНСКИЙ, И. С. ГОНОРОВСКИЙ, В. Л. ГРАНОВСКИЙ, Л. А. ЖЕКУЛИН, Н. Д. ДЕВЯТКОВ, Л. Н. ДОБРЕЦОВ, А. Ф. ИОФФЕ, А. Н. КАЗАНЦЕВ, С. Г. КАЛАШНИКОВ, П. Л. КАПИЦА, В. В. МИГУЛИН, А. Л. МИКАЭЛЯН, А. А. ПИСТОЛЬКОРС, А. М. ПРОХОРОВ, С. М. РЫТОВ, В. И. СИФОРОВ, Я. Н. ФЕЛЬД, С. Э. ХАЙКИН, Б. М. ЦАРЕВ

Ученый секретарь редакции Г. А. БЕРНАШЕВСКИЙ

РАДИОТЕХНИКА
И
ЭЛЕКТРОНИКА

Том V АВГУСТ, 1960 **Вып. 8**

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ ДЕВЯТОГО ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

(Москва, 21—28 октября 1959 г.)

Тимофеев П. В., Симченко Ю. А. Эмиссия β-электронов в вакууме и ее применение 1197
Шредник В. Н. Зависимость работы выхода пленочных катодов от степени покрытия 1203
Комар А. П., Савченко В. П., Шредник В. Н. Адсорбция, миграция и испарение Be, напыленного на монокристалл W 1211
Шишкин Ю. Г., Сокольская И. Л. Работа выхода систем золото — барий и медь — барий 1218
Кирсанова Т. С., Шульман А. Р., Энговатова Н. И. Эмиссионная способность тонких пленок окиси бария на металлических подложках 1225
Дюбуа Б. Ч., Попов Б. Н. Некоторые эмиссионные и адсорбционные свойства систем вольфрам — кислород — барий 1233
Большов В. Г. Электронная эмиссия германия и цезированного германия . . . 1241
Бондаренко Б. В., Остапенко Е. П., Царев Б. М. Термоэлектронные свойства вольфраматов щелочноземельных металлов 1246
Кульварская Б. С., Масловская Р. С. Термоэмиссия и давление пара окислов редкоземельных металлов 1254
Дубинина Е. М., Пытьева М. Б. О некоторых особенностях электронной эмиссии полых катодов 1261
Лифшиц Т. М., Кокина Н. Г., Политова Н. М. Фотоэлектрические свойства сплавов магния с барием 1267
Находкин Н. Г., Романовский В. А. Кинетика движения электронов при вторичной эмиссии с тонких пленок металлов и полупроводников 1275
Петцель Б. Исследование вторичной электронной эмиссии KCl и KBr 1284
Аппельт Г. Вторично-электронная эмиссия сурьмяно-цезиевых и висмут-цезиевых слоев 1291
Яснопольский Н. Л., Алексеева А. П., Кофанова Т. И. Некоторые вопросы возбужденной проводимости 1299
Пятницкий А. И. Усиление электронных токов путем облучения электронами полупроводников 1309
Компанеец А. С. Влияние объемного заряда на автоэлектронную эмиссию . . 1315
Елинсон М. И., Горьков В. А., Яснопольская А. А., Кудинцева Г. А. Исследования импульсной автоэлектронной эмиссии при высоких плотностях токов 1318
Зубенко Ю. В., Сокольская И. Л. Автоэлектронная эмиссия карбидированного и торированного карбидированного вольфрама 1327
Крейнина Г. С., Селиванов Л. Н., Шумская Т. И. Эмиссия и проводимость катода типа конденсатора 1338
Комар А. П., Савченко В. П., Шредник В. Н. Новый метод изготовления автоэлектронных эмиттеров из легкоплавких металлов и сплавов 1342

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Машкова Е. С. Вторичная эмиссия сегнетоэлектрических монокристаллов . . 1347
Сиротенко И. Г., Спивак Г. В., Громан А. Автоэлектронная эмиссия из полупроводниковых нитевидных монокристаллов — вискерсов 1348
Экертова Л. И., Машек К. Временна́я зависимость автоэлектронного тока в электронном проекторе 1351
Алпатова Н. М. Электрохимические методы получения экспериментальных автоэлектронных эмиттеров различной конфигурации из карбида циркония, германия и вольфрама 1351

Адрес редакции: Москва, К-9, Моховая, 11, Институт радиотехники и электроники АН СССР, редакция журнала «Радиотехника и электроника»

Технический редактор *Т. А. Аверкиева*

Т-06594 Подписано к печати 25/VII—1960 г. Тираж 5500 экз. Зак. 637
Формат бумаги 70×108$^{1}/_{16}$ Бум. л. 5,12 Печ. л. 14,10+2 вкл. Уч.-изд. л. 14,4

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Материалы Девятого Всесоюзного совещания по катодной электронике

(Москва, 21—28 октября 1959 г.)

ОТ РЕДАКЦИИ

В настоящем номере публикуется часть докладов прочитанных на 9-м Всесоюзном совещании по катодной электронике, состоявшемся в Москве 21—28 октября 1959 г. Материалы совещания публикуются также в журналах «Известия Академии наук СССР (Серия физическая)» и «Вопросы радиоэлектроники (Серия электроника)».

Ряд докладов будет опубликован в последующих номерах нашего журнала.

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА
1960 № 8

ЭМИССИЯ β-ЭЛЕКТРОНОВ В ВАКУУМЕ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

П. В. Тимофеев, Ю. А. Симченко

Рассматриваются эмиссия β-электронов в вакууме и возникающие процессы в веществах, подвергающихся бомбардировке β-электронами. Описываются источники высокого напряжения, основанные на использовании β-излучения радиоактивных изотопов, и определяются перспективы использования этих источников для питания электронных приборов. Выясняется вопрос о возможности применения радиоактивных изотопов для получения эмиссии электронов в электронных приборах.

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные изотопы нашли широкое применение в научных исследованиях, промышленности, биологии, медицине и сельском хозяйстве.

Применение радиоактивных изотопов в электронике пока ограничивается попытками использования β- и α-излучения для создания источников питания электронных приборов. Об использовании радиоактивных изотопов в катодной электронике можно сделать только некоторые предположения.

Начало практического использования явления переноса заряда ядерными частицами было положено А. С. Поповым. В 1902 г. [1] А. С. Попов построил источник напряжения, основанный на использовании излучения β-частиц бромистым радием. Этот источник применялся для зарядки электроскопа, при помощи которого определялась степень ионизации воздуха, связанная с грозовыми явлениями.

Позднее, в 1913 г. [2], Мозели построил источник высокого напряжения с разностью потенциалов около 150 *кв*, возникающей в результате переноса заряда в вакууме β-электронами, излучаемыми радоном, которым наполнялась тонкостенная сферическая оболочка. Эта оболочка подвешивалась на кварцевых нитях внутри металлического сосуда, из которого откачивался воздух.

Работы по созданию источников напряжения, основанных на ядерных излучениях, не могли получить широкого развития до тех пор, пока не были разработаны промышленные методы получения радиоактивных изотопов. В последнее время, с появлением возможности получения в больших количествах различных радиоактивных изотопов, значительно расширились работы по созданию ядерных источников напряжения. В настоящее время известен ряд способов преобразования β-излучения в энергию электрического тока. К сожалению, большинство из этих способов, как, например, преобразование энергии β-излучения в энергию электрического тока при помощи полупроводников, а также при помощи термоэлементов, пока еще не нашли широкого применения. В частности, кремниевые фотодиоды, являющиеся наиболее эффективными преобразователями энергии β-излучения в энергию электрического тока (например, под действием β-излучения Sr^{90}—Y^{90}), вследствие возникновения дефектов в кристаллической решетке кремния очень скоро теряют свои свойства и становятся не пригодными для питания электронных устройств.

В настоящее время наиболее перспективными для широкого применения источниками напряжения, основанными на использовании β-излучения радиоактивных изотопов, являются источники, в которых разность потенциалов возникает в результате переноса в вакууме β-электро-

нами электрических зарядов с одного электрода конденсатора на другой. Созданию таких источников напряжения было посвящено много работ. Были созданы источники, у которых максимальный ток при рабочем напряжении не превышал 10^{-10} *а*.

Для питания ряда электронных приборов, например электронно-оптических преобразователей, передающих телевизионных трубок с наведенной проводимостью и др., требуются источники питания с напряжениями 20—40 *кв* при токе 10^{-9}—10^{-8} *а*. Ядерные источники с данными напряжениями и токами оказалось возможным построить и применить для питания электронно-оптических преобразователей и других электронных приборов [3].

1. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭМИТТЕРЫ β-ЭЛЕКТРОНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Из известных в настоящее время радиоактивных изотопов наиболее подходящими для источников β-излучения являются Pm^{147} и Sr^{90}—Y^{90}. Оба эти продукта получаются в процессе деления ядерного горючего в реакторах и могут быть выделены в больших количествах. Максимальная энергия β-электронов, излучаемых Sr^{90} — Y^{90}, 2,18 *Мэв*, а средняя — около 1 *Мэв*. Период полураспада Sr^{90}— Y^{90} равен приблизительно 29 годам. Радиоактивные эмиттеры β-электронов могут изготовляться из окиси стронция, азотнокислого стронция и хлористого стронция. Все эти соединения стронция можно нагревать в вакууме до высокой температуры, а следовательно, хорошо обезгаживать.

В ядерных источниках напряжения эмиттеры β-электронов делаются из тонкой, прозрачной для большинства β-электронов, металлической фольги, например алюминия, поверхность которой покрывается тонким слоем препарата Sr^{90}— Y^{90}. Излучаемые эмиттером β-электроны тормозятся в слое препарата Sr^{90}— Y^{90}, металлической пленке, на которую нанесен этот препарат, а также в коллекторе, собирающем β-электроны. В результате этого торможения возникает жесткое рентгеновское излучение вследствие большой энергии излучаемых Sr^{90}— Y^{90} β-электронов. Для защиты от этого излучения приходится ядерные источники напряжения со Sr^{90}— Y^{90} помещать в металлические корпуса, которые значительно увеличивают вес и габариты этих источников. Поэтому эмиттеры Sr^{90}— Y^{90} мало пригодны для создания источников напряжения, имеющих малый вес и небольшие размеры.

У изотопа прометия-147 (Pm^{147}) максимальная энергия излучаемых β-электронов только около 0,222 *Мэв*, а средняя энергия β-спектра равна приблизительно 75 *кэв*. Период полураспада Pm^{147} равен 2,3—2,7 года. Для изготовления эмиттеров β-электронов применяются азотнокислые соли Pm^{147}, которые можно обезгаживать в вакууме при высоких температурах. Ядерные источники напряжения с эмиттерами из Pm^{147} дают незначительное рентгеновское излучение, для защиты от которого не требуется громоздких защитных устройств.

Исследования ядерных источников напряжения с эмиттерами из Sr^{90}—Y^{90} показали, что эмиссия β-электронов сопровождается значительным выделением газов. Количество газа, выделяемое из окиси стронция, определялось по изменению давления со временем в колбе, в которой находился маленький медный контейнер с окисью стронция, имеющей активность по суммарному β-излучению 3,46 *кюри* и удельную активность около 8,3 *кюри/г*. Толщина стенок медного контейнера была больше толщины, необходимой для полного поглощения β-излучения Sr^{90}— Y^{90}. Колба со стронцием вначале откачивалась и обезгаживалась в течение 6 *час*, а затем, после отпайки от установки, в ней манометром с термопарой производилось измерение давления.

На рис. 1 приведены величины давлений и количество газа в колбе для различных промежутков времени, прошедших после отпайки колбы от установки. По оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — давле-

ние и количество газа. Расчет показывает, что один акт распада Sr^{90}— Y^{90} в данном случае сопровождается выделением в среднем около 125 молекул газа, в основном кислорода. Число выделяющихся молекул газа значительно превосходит число актов распада. Поэтому газовыделение нельзя объяснить разрывом химических связей в молекулах, излучающих β-электроны, так как при этом число выделенных молекул газа не могло бы превышать число актов распада. Вероятно, ядра отдачи с высокой энергией, так же как и быстрые электроны, могут передавать энергию, достаточную для разрыва химических связей, молекулам, не участвующим в β-распаде (например, молекулам неактивных примесей к препарату Sr^{90}— Y^{90}, молекулам пленок окисла на поверхности металлов и молекулам других загрязнений). Для сохранения вакуума в приборах, содержащих радиоактивные эмиттеры β-электронов, с активным слоем, состоящим из химических соединений изотопов с различными загрязнениями, необходимо помещать поглотитель газа, например барий. Необходимо отметить, что эмиттеры β-электронов из Pm^{147} выделяют значительно меньше газа по сравнению с эмиттерами из Sr^{90}— Y^{90}.

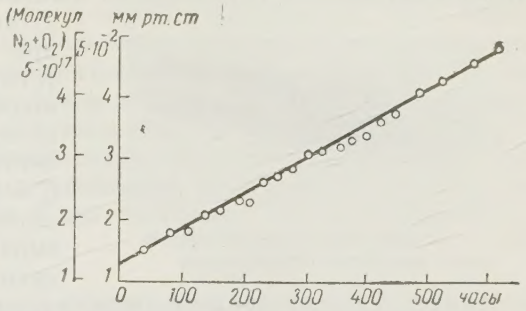


Рис. 1. Зависимость давления и количество газа в колбе от времени

2. ЯДЕРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Схематический вид ядерного источника высокого напряжения приведен на рис. 2. Этот источник состоит из эмиттера β-электронов (*1*) и коллектора (*3*), помещенных в медный цилиндр (*2*). К медному цилиндру *2* приварен стеклянный цилиндр с впаянной в него ножкой (*4*), на которой укрепляется эмиттер β-электронов. Последний состоит из металлического цилиндра, покрытого тонким слоем радиоактивного изотопа. Этот цилиндр изготовлялся из никелевой фольги, толщиной в несколько микрон, а препарат Sr^{90}— Y^{90} наносился равномерным тонким слоем на внутреннюю его поверхность. Коллектор *3* делается из алюминия и укрепляется внутри медного цилиндра. У такого коллектора поток рассеянных электронов с его поверхности не превышает 14% от общего количества электронов, падающих на коллектор [7]. Для уменьшения градиента потенциала у краев эмиттера и коллектора, а также для предотвращения попадания β-электронов на поверхность стеклянного цилиндра и ножки, этим электродам придается соответствующая форма. Источник обезгаживается и откачивается до давления 10^{-6} *мм* рт. ст. Для поглощения газа, выделяющегося в источнике при β-излучении, в нем распыляется геттер. Источник помещается в металлический корпус (*5*), у которого стенки имеют достаточную толщину для необходимого уменьшения рентгеновского излучения. Вывод от положительного электрода (*6*) осуществляется через отверстие в корпусе при помощи высоковольтного провода, покрытого толстым слоем резины. Отрицательным электродом служит сам корпус, в котором помещается источник.

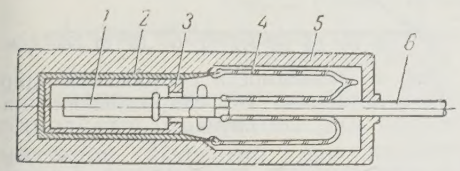


Рис. 2. Схема ядерного источника высокого напряжения:

1 — эмиттер β-электронов; *2* — медный цилиндр; *3* — коллектор; *4* — стеклянный цилиндр с ножкой; *5* — металлический корпус; *6* — вывод положительного электрода

На рис. 3 приведена фотография ядерного источника напряжения. Ядерные источники данной конструкции были построены на напряжения от 15 до 40 *кв* с токами от 10^{-9} до 10^{-8} *а*. Максимальное напряжение, даваемое источником, определяется величиной сопротивления изоляции между его электродами и напряжением, при котором возникает автоэлектронная эмиссия с поверхности его коллектора. Максимальный ток i_0, который можно получить от данного источника, определяется выражением $i_0 = 5{,}93 \cdot 10^{-9} \eta A$ (в амперах), где A — активность источника β-электронов, выраженная в кюри; η — коэффициент использования β-излучения в источнике. Так как средняя энергия β-спектра Sr^{90}— Y^{90} около 1 *Мэв* и в этом спектре содержится незначительное количество электронов с энергией ниже 40 *кэв*, то ток, развиваемый источниками с изотопами Sr^{90}— Y^{90}, практически не зависит от напряжения. Коэффициент η использования β-излучения в этих источниках составляет приблизительно 75%. Потеря 25% электронов, излучаемых β-эмиттером, происходит вследствие поглощения электронов в стенках цилиндра эмиттера и в его активном слое, а также вследствие обратного рассеяния электронов коллектором [7].

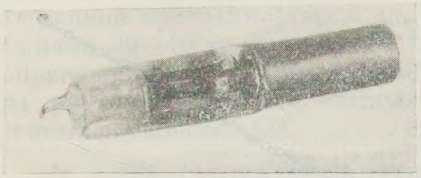


Рис. 3. Общий вид ядерного источника высокого напряжения

На рис. 4 приведена зависимость напряжения у ядерного источника от сопротивления внешней нагрузки. В этом источники напряжения излучающих β-электроны препарат Sr^{90}— Y^{90} имел общую активность около 0,343 *кюри*. Источник давал напряжение 24 *кв* при сопротивлении внешней нагрузки $1{,}6 \cdot 10^{13}$ *ом*. Увеличение сопротивления внешней нагрузки практически не изменяет напряжения, даваемого источником. Это происходит вследствие того, что при определенном для каждой конструкции источника напряжении возникает с поверхности коллектора β-электронов автоэлектронная эмиссия, которая быстро возрастает с увеличением напряжения до величины, полностью компенсирующей β-излучение, а следовательно, прекращающей нарастание напряжения на электродах источника. Высоковольтные источники с радиоактивными изотопами дают совершенно стабильный ток. Короткие замыкания источников не изменяют их свойств. Скорость нарастания напряжения на источнике после короткого замыкания, если пренебрегать утечками тока в его изоляции, определяется только количеством препарата Sr^{90}— Y^{90} и емкостью между электродами источника. Необходимо отметить, что использование подобных источников для питания электронно-оптических преобразователей, передающих телевизионных трубок с наведенной проводимостью и других электронных приборов с малыми токами улучшает параметры данных приборов, так как в этом случае приборы могут стабильно работать при максимально допустимых напряжениях. Это максимальное напряжение при питании некоторых электронных приборов от источника с радиоктивными изотопами может устанавливаться автоматически вследствие возникновения в источнике автоэлектронной эмиссии, которая прекращает дальнейшее нарастание напряжения на электродах.

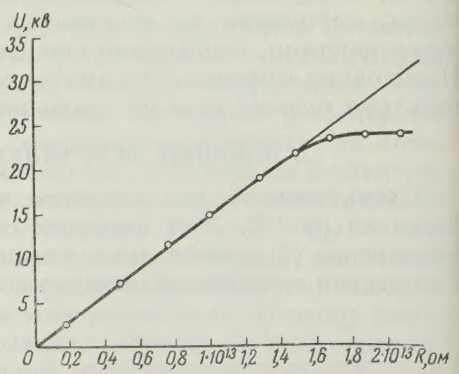


Рис. 4. Зависимость напряжения ядерного источника от сопротивления нагрузки

Применение ядерных источников для питания электронно-оптических преобразователей, предназначенных для наблюдения изображения в γ-лучах, показало, что при напряжении на электродах преобразователя 18 *кв* и плотности тока электронов 10^{-11} *а/мм*^{2} на экране получается изображение достаточной яркости, при которой разрешающая сила экрана превышает 30 *штрихов/мм*. Таким образом, для питания преобразователей, у которых диаметр люминесцентного экрана не превышает 10 *мм*, ядерные источники тока с напряжением не менее 18 *кв* и токами порядка 10^{-9} *а* оказываются вполне приемлемыми.

Разрешающая сила электронно-оптических преобразователей при питании их от источников с радиоактивными изотопами получается несколько больше, и они работают более стабильно, чем при питании их от других известных источников.

3. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

Непосредственное использование эмиссии излучаемых радиоактивными изотопами электронов в электронных приборах не представляется возможным, так как для получения необходимой в этих приборах эмиссии электронов потребовались бы препараты с активностью в несколько тысяч кюри.

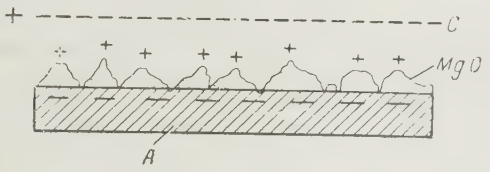


Рис. 5

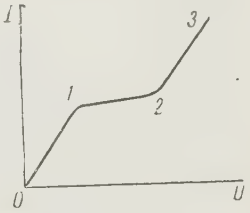


Рис. 6

Рис. 5. Схема оксидно-магниевого эмиттера

Рис. 6. Зависимость тока оксидно-магниевого эмиттера от разности потенциалов между сеткой и эмиттером

Однако в настоящее время представляется возможным использовать радиоактивные изотопы для получения эмиссии электронов со сложных эмиттеров. Известно, что кислородно-цезиевые, оксидно-магниевые и другие сложные эмиттеры при определенных условиях дают большую эмиссию электронов под действием положительных зарядов, создаваемых на их поверхности при помощи облучения светом, освобождающим фотоэлектроны, или бомбардировкой потоком электронов, вызывающих вторичную эмиссию. В случае кислородно-цезиевых эмиттеров положительные заряды на их поверхности образуются вследствие термоэлектронной эмиссии при комнатной температуре.

Одним из первых электронных приборов, нашедших применение в практике (в котором, как было показано В. В. Сорокиной [4], эмиссия электронов возникает под действием положительных зарядов), был кенотрон с кислородно-цезиевым катодом. В последнее время появились усилительные электронные лампы с оксидно-магниевыми катодами, дающими электронную эмиссию под действием положительных зарядов, создаваемых на их поверхности при помощи бомбардировки ее потоком электронов.

Построенные в ВЭИ Р. М. Арановичем [5] усилительные лампы с оксидно-магниевыми катодами под действием положительных зарядов дают устойчивую эмиссию электронов до 10 и больше миллиампер. Большая эмиссия с оксидно-магниевого катода получается только в том случае, когда у этого эмиттера слой окиси магния, нанесенный на металли-

ческое основание, например на поверхность никеля, имеет рыхлую структуру с многочисленными трещинами, доходящими до поверхности металла. Исследования оксидно-магниевых эмиттеров приводят к заключению, что, по всей вероятности, эмиссия электронов с этого эмиттера происходит следующим образом [6].

Рассмотрим представленный на рис. 5 схематический вид оксидно-магниевого эмиттера. Здесь A — металлическое основание эмиттера; MgO — рыхлый слой окиси магния и C — сетка, служащая для создания положительного градиента потенциала у поверхности эмиттера. Положительные заряды на поверхности слоя магния могут создать напряженность поля в трещинах этого слоя, достаточную для возникновения автоэлектронной эмиссии из основания эмиттера. Электроны, вышедшие из трещин, будут отводиться от эмиттера, а следовательно, заряды на его поверхности будут сохраняться.

Зависимость тока эмиттера от разности потенциалов между сеткой и эмиттером имеет вид, приведенный на рис. 6. Здесь по оси абсцисс отложена разность потенциалов между эмиттером и сеткой, а по оси ординат — сила тока с эмиттера. Вначале, когда число уходящих от эмиттера электронов меньше числа электронов, освобождаемых положительными зарядами, ток быстро возрастает с увеличением напряжения (участок кривой *0—1*). Затем, с увеличением разности потенциалов, когда большинство освобождаемых положительными зарядами электронов отводится полем сетки, ток стремится к насыщению (участок кривой *1—2*). При дальнейшем увеличении разности потенциалов создаются такие условия, при которых электроны, освобожденные полем положительных зарядов и ускоренные полем сетки, начинают увеличивать положительный заряд на поверхности эмиттера, что приводит опять к быстрому росту тока с увеличением разности потенциалов (участок кривой *2—3*). Это увеличение тока продолжается до тех пор, пока заряд на поверхность эмиттера не достигнет такой величины, при которой наступает пробой пленки окиси магния. Абсолютные значения токов и разностей потенциалов в описанном процессе зависят от толщины и структуры слоя окиси магния на эмиттере, а также от положения и формы сетки. В настоящее время, как указывалось выше, положительный заряд на оксидно-магниевом катоде в электронных лампах создается бомбардировкой этого катода электронами, излучаемыми дополнительным электродом в лампе, что усложняет конструкцию этих ламп и схему их включения.

Для создания положительных зарядов на поверхности оксидно-магниевых или других подобных эмиттеров можно применить радиоактивные изотопы. Для получения эмиссии в несколько миллиампер, как показывает расчет, на поверхности эмиттера достаточно нанести тонкий слой радиоактивных изотопов, излучающих β-электроны, активность которого не превышает мкюри, что практически можно осуществить. Будем надеяться, что радиоактивные изотопы в ближайшее время найдут широкое применение в создании эмиттеров электронов для различных электронных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Зубарев, Несколько слов о деятельности А. С. Попова в Электротехническом институте, Докл. в заседании ФОРФХО Петроградского электротехнического института 24 I 1906 г.
2. H. G. J. Moseley, Proc. Roy. Soc. A, 1913, 88, 471.
3. П. В. Тимофеев, Ю. А. Симченко, Атомная энергия, 1959, 6, 470.
4. В. В. Сорокина, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1944, 8, 343.
5. Р. М. Аранович, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1944, 8, 346.
6. A. M. Skellett, B. G. Firth, D. W. Mayer, Proc. I. R. E., 1959, 47, 1704.
7. Ю. А. Симченко, Радиотехника и электроника, 1959, 4, 8, 1381.

Всесоюзный электротехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ ВЫХОДА ПЛЕНОЧНЫХ КАТОДОВ ОТ СТЕПЕНИ ПОКРЫТИЯ

В. Н. Шредник

Показано, что общепринятые значения величин так называемых «оптимальных» покрытий адатомами, соответствующих минимуму работы выхода, равны не $\overline{\Theta}_0 = 0{,}7$, а $\overline{\Theta}_0 = 1$. Вводится определение степени покрытия как отношение поверхностной концентрации атомов адсорбата к поверхностной плотности этого же адсорбата в монослое на данной кристаллографической грани $\{hkl\}$ подложки.

Рассчитаны величины поверхностных концентраций атомов адсорбата в монослое для всевозможных адатомов для подложки, имеющей структуру объемно-центрированного куба, для граней, образующих кристаллографический пояс [110], при предположениях, соответствующих современным взглядам на адсорбцию металла на другом (более тугоплавком) металле. Расчеты позволили получить усредненные величины поверхностных концентраций адатомов для указанного пояса в монослое и при привлечении экспериментальных данных Лэнгмюра, Гаврилюка и др. (для систем Cs—W, Ba—W,K—W) проверить значения $\overline{\Theta}_0$ для этих систем, которые оказались равными ~ 1.

Анализ полученных кривых зависимости от $\{hkl\}$ поверхностных концентраций адатомов в монослое для указанного пояса позволяет сделать вывод, что максимальное понижение работы выхода посторонние «электроположительные» атомы (Cs, Na, K, Ba, Th, Zr) производят на тех гранях, где их концентрация в монослое наиболее высока.

Степень покрытия (Θ), или доля моноатомного слоя, при одной и той же поверхностной концентрации адатомов на 1 $см^2$ кажущейся (макроскопической) поверхности окажется разной для разных кристаллографических граней подложки. Если поверхностную концентрацию адатомов элемента A в моноатомном слое на грани типа $\{hkl\}$ элемента B обозначим $N_{A\{hkl\}B}$, то степень покрытия для системы AB на этой грани определится как

$$\Theta_{A\{hkl\}B} = \frac{N}{N_{A\{hkl\}B}}, \tag{1}$$

где N — текущая поверхностная концентрация адатомов.

Если на поверхности поликристалла суммарная площадь граней типа $\{hkl\}$ составляет S_{hkl}, то ее отношение ко всей покрываемой адатомами площади S будем называть весом грани $\{hkl\}$:

$$q_{hkl} = S_{hkl}/S.$$

Среднюю поверхностную концентрацию в моноатомном слое (сокращенно монослое) для системы AB определим в виде

$$\overline{N}_{AB} = \sum_{hkl} q_{hkl} N_{A\{hkl\}B} \tag{2}$$

и среднюю степень покрытия для системы AB как

$$\overline{\Theta}_{AB} = \frac{N}{\overline{N}_{AB}}, \tag{3}$$

причем как в определении (1), так и в определении (3) предполагается,

что второй слой адатомов нигде не образуется до тех пор, пока не завершен первый слой.

Степень покрытия, соответствующую известному для пленок электроположительных материалов (Cs, K, Ba, Th и др.) на подложках типа W, Mo минимуму работы выхода φ [1, 2, 3], так называемое «оптимальное» покрытие, будем обозначать индексами $\bar{\Theta}_0$, Θ_0. Из литературы хорошо известны значения $\bar{\Theta}_{0Cs-W} = 0{,}67$ [4], $\bar{\Theta}_{0Ba-W} = 0{,}64$ [5], $\bar{\Theta}_{0Th-W} = 0{,}7$ [6]. Критике этих значений и попытке показать, какому реальному покрытию соответствует $\varphi_{мин}$, посвящена настоящая работа.

При экспериментальном определении $\bar{\Theta}_0$ существенны два требования: 1) точная калибровка пучка атомов, создающих пленку; 2) однозначное представление о геометрии адсорбции, определяющей число атомов в монослое на данной подложке (см., например, рис. 1). В работах [4], [5] первое требование хорошо выполнялось одним из способов измерения потока атомов на 1 $см^2$ кажущейся поверхности, приведенных в табл. 2 (см. ниже). Для удовлетворения второму требованию полагалось, что вся сложная мозаика граней поликристалла W представлена гранями только одного типа — {110} [7]. При этом вводился коэффициент «шероховатости» σ (от 1,25 до 1,4), ибо как плоская (ленты), так и цилиндрическая поверхность (проволоки), выложенная разными гранями одного типа {110}, всегда должна быть больше кажущейся. Таким образом, при определении $\bar{\Theta}_{ЭW}$ по формуле (3) (индекс ЭW соответствует системе элемент — вольфрам) $\bar{N}_{ЭW}$, определенное по формуле (2), подменялось $N_{Э\{110\}W} \cdot \sigma$. К тому же расчет $N_{Э\{110\}W}$ проводился обычно только с учетом относительных размеров атомов адсорбата и W, но без учета реального расположения площадок адсорбции для данных адатомов на этой грани, что приводило к завышенным значениям $N_{Э\{110\}W}$ [6]. Заметим, что грани типа {110} — наиболее плотно упакованные грани поверхности W с большой концентрацией адатомов в монослое. Как будет показано ниже, вес граней {110} на отожженном кристалле W значительно меньше 100%, из чего сразу же следует, что реальные $\bar{\Theta}_0$ во всяком случае больше 0,7.

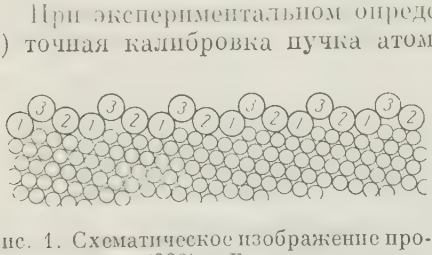


Рис. 1. Схематическое изображение профиля грани (992). Грань составлена ступеньками типа {110}. Адсорбированные на этой грани атомы Ba в первом слоезанимают неравноценные положения

Для расчета $N_{ЭW}$ в соответствии с современными представлениями о поверхности отожженного в вакууме при температурах до 2500° С W (типичная предварительная обработка при адсорбционных опытах) необходимо создать новую модель поверхности кристалла W. Текстура зерен как тянутой проволоки, так и катаных фольг W соответствует, как правило, направлению [110] [8, 9]. Известно также, что после высокотемпературной рекристаллизации происходит укрупнение зерен поликристаллического вольфрама [8]. Сделав предположение о том, что весовое распределение различных кристаллографических граней и областей на поверхности зерен W в среднем на поликристалле не отличается от такового для цилиндрического монокристалла с осью, параллельной направлению [110] (подвергнутого такой же обработке), примем такой кристалл как модель для расчета. По соображениям симметрии для поверхности цилиндра с осью, совпадающей с направлением $[11\bar{0}]$, достаточно провести расчет для 1/4 его поверхности. Выберем эту поверхность между направлениями [001] и [110] (угол $\beta = 0$ и $\beta = 90°$ соответственно). Поверхность такого кристалла, имеющего в сечении идеальный круг, представится огромным количеством диффференциально малых граней типа $\{hkl\}$. Для расчета, например, средней поверхностной концентрации в монослое элемента Э на W при

нлось бы вычислить интеграл

$$\overline{N}_{\text{ЭW}} \cdot 90^\circ = \int_0^{90^\circ} N_{\text{Э}\{hhl\}\text{W}}\, d\beta. \tag{4}$$

Однако ряд физических предположений позволит без серьезного ущерба для точности определения $\overline{N}_{\text{ЭW}}$, приближенно рассчитываемых по формуле (2), ограничиться рассмотрением 53 типов граней кристаллографического пояса [1$\bar{1}$0]. Прежде всего допустим, что наш цилиндр имеет плоские срезы, соответствующие идеальным граням типа {110}, {100} и {112}. Подобные грани действительно образуются при отжиге W, тогда как прочие области остаются скругленными [10]. Угловые величины для этих срезов заимствуются из работы Смита [10], а именно: для {110} — 11°, {100} — 7°, {112} — 7°. Остальные скругленные области представляем атомарно гладкими, т. е. лишенными ступенек высотой, превышающей один атомный слой. В этих областях для расчета выберем следующие группы граней.

От грани (001) до грани (112):

(1 1 22), (1 1 20), (1 1 18), (1 1 16), (1 1 14), (1 1 12), (1 1 10), (119), (118), (117), (116), (115), (114), (3 3 10), (113), (5 5 14), (338), (7 7 18), (225), (9 9 22), (5 5 12), (11 11 26), (337), (13 13 30), (7, 7 16);

от грани (112) до грани (110):

(8 8 14), (15 15 26), (7 7 12), (13 13 22), (335), (11 11 18), (558), (9 9 14), (223), (7 7 10), (334), (556), (111), (332), (221), (552), (331), (772), (441), (992), (551), (11 11 2), (661) (13 13 2), (771).

Детальное рассмотрение принципа выбора граней мы здесь для краткости опускаем. Заметим только, что эти грани представляют собой достаточный для расчета $\overline{N}_{\text{ЭW}}$ набор, ибо любая промежуточная грань, лежащая между парой выбранных, по своей структуре будет представлять простую комбинацию структур этой пары граней и даст для $N_{\text{Э}\{hhl\}\text{W}}$ промежуточное значение, которое можно получить, соединив точки (графики рис. 2), соответствующие значениям $N_{\text{Э}\{hhl\}\text{W}}$ для указанной пары граней. Каждая из 50 выбранных граней по своей кристаллографической структуре составляется из элементарных ступенек типа одной из трех основных граней {001}, {112}, {110}, причем при переходе от одной грани к следующей длина составляющих ее ступенек меняется на один атом. Угловое положение для грани {*hhl*} рассчитывалось по формуле

$$\cos\beta = \frac{l}{\sqrt{2h^2 + l^2}} \tag{5}$$

и вес i-й грани определялся как

$$q_i = \frac{\Delta\beta_i}{90^\circ} = \frac{\beta_{i+1} - \beta_{i-1}}{2} \frac{1}{90^\circ}, \tag{6}$$

где i — порядковый номер грани.

При вычислении $N_{\text{Э}\{hhl\}\text{W}}$ для системы ЭW для каждой из рассматриваемых 53 граней пояса [1$\bar{1}$0] строилась модель из стальных шариков (иногда достаточно было рисунка модели грани). При этом были сделаны следующие предположения: 1) структура поверхности вольфрама полностью соответствует его внутренней структуре — объемно-центрированному кубу, т. е. отсутствуют какие бы то ни было поверхностные искажения решетки, 2) как атомы W, так и адатомы рассматривались как несжимаемые шары с радиусами r и ρ соответственно, определенными как половина кратчайшего расстояния между центрами атомов в присущей им решетке, 3) рассматривались адатомы элементов с существенно более низкой, чем у W, температурой плавления. Всегда выполнялось условие: сила связи адатом — адатом меньше силы связи адатом — подложка. Поэтому предполагалось, что адатомы расположены в наиболее глубоких ямах между ша-

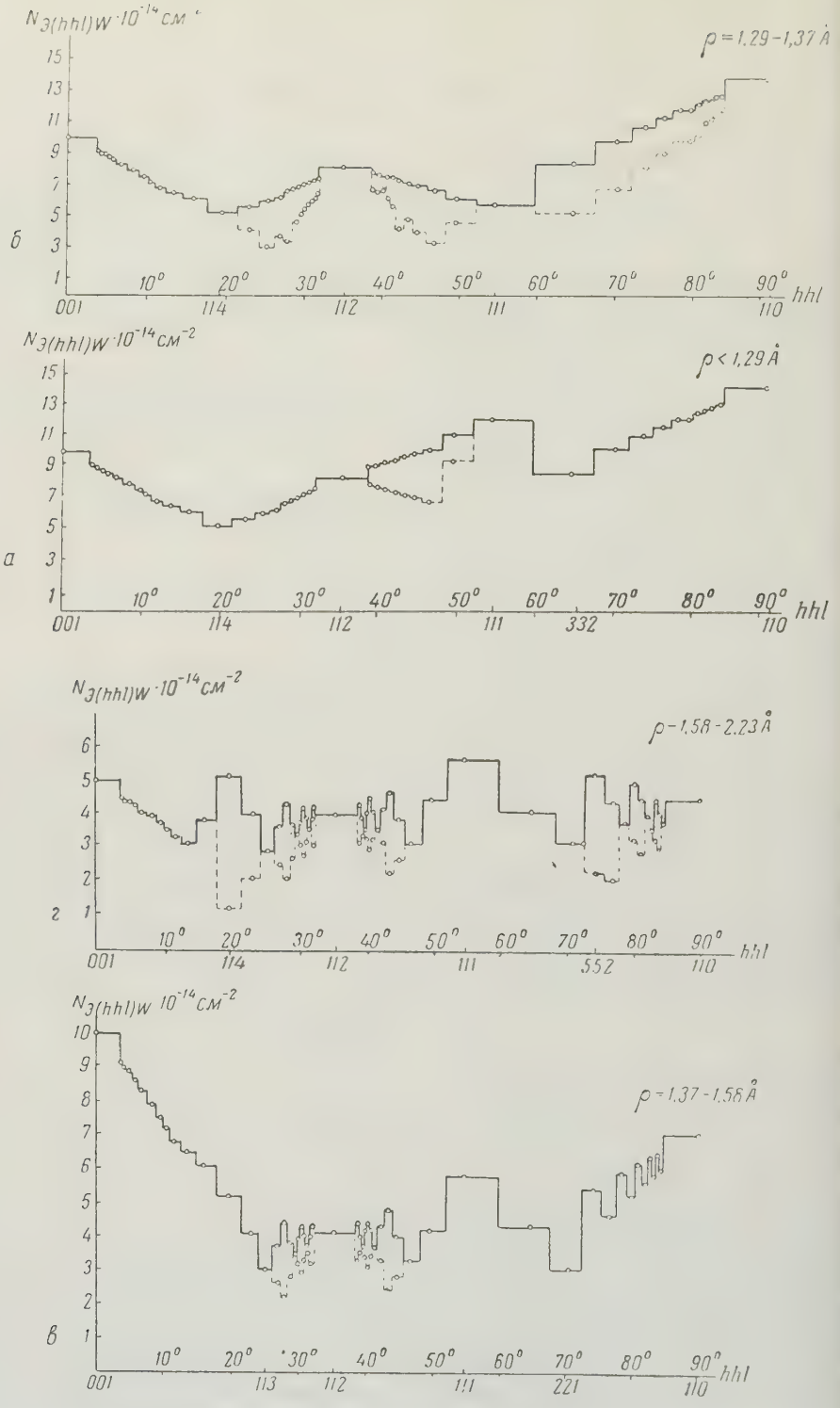


Рис. 2, *а, б, в, г*. Кривые зависимости поверхностей концентрации адатомов в монослое для кристаллографического пояса [$\bar{1}10$] W:

а — для радиусов адсорбата ρ, не превышающих 1,29 Å; *б* — $1{,}29 < \rho \leqslant 1{,}37$ Å; *в* — $1{,}37 < \rho \leqslant 1{,}58$ Å; *г* — $1{,}58 < \rho \leqslant 2{,}23$ Å

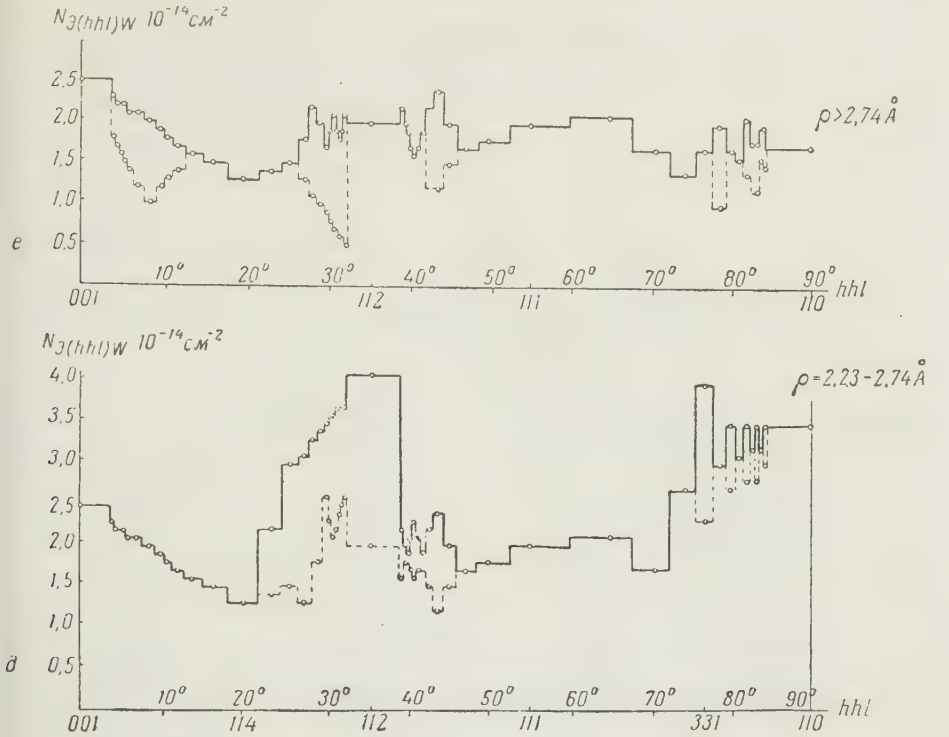


Рис. 2, *д*, *е*. Кривые зависимости поверхностной концентрации адатомов в монослое для кристаллографического пояса [1$\bar{1}$0] W:

д — $2{,}23 < \rho \leqslant 2{,}74$ Å; *е* — $2{,}74 < \rho \leqslant 3{,}16$ Å

рами — атомами W в соответствии с ρ/r. Таким образом, расположение адатомов всегда диктовалось расположением потенциальных ям на подложке, а максимальная плотность в монослое ограничивалась ρ адсорбата.

Физическое определение моноатомного слоя на гранях с большими индексами может существенно отличаться от кристаллографического определения заполненного первого слоя. Будем относить к физическому первому слою все атомы, проекции которых на плоскость грани более чем на половину своей площади покрывают незанятую проекцией другого адатома часть подложки. В случае отдельных «ступенчатых» граней и характерных ρ/r вопрос о том, отнести или не отнести крайний атом (см. атом *3*, рис. 1) к первому слою, остается спорным. Поэтому мы провели для таких случаев расчет как с учетом, так и без учета такого «спорного» атома (пунктир на графиках рис. 2, *а*—*е*).

Оказалось ненужным вести расчеты $N_{э\{hhl\}W}$ для каждой конкретной системы. В зависимости от ρ адатомы делятся на 6 групп (см. табл. 1). Границы интервалов, для которых проведены расчеты, определялись структурой и параметрами решетки вольфрама.

Ход зависимости $N_{э\{hhl\}W} = f\{hhl\}$ по вычислениям для выбранных граней в указанных 6 интервалах представлен на графиках рис. 2, *а*—*е*. В зависимости от ρ следует выбирать тот или иной график. Для ρ, примыкающих к верхней границе интервала, вероятно, следует пользоваться пунктирной линией, где не учитывается адатом типа *3*, рис. 1.

Средние поверхностные плотности в монослое $\bar{N}_{эW}$ для пояса [1$\bar{1}$0] получены суммированием по формуле (2) для каждого из интервалов. Знаком * обозначена строчка, где не учитывается спорный атом. Результаты сведены в табл. 1, где параллельно приводятся значения $N_{э\{110\}W}$ для соответствующего интервала, которые всюду оказываются более средних.

Таблица 1

№	Радиус адатома ρ, Å	$\bar{N}_{\text{Э}W} = \sum_{hhl} q_{hhl} N_{\text{Э}\{hhl\}W} \cdot 10^{-14}, \frac{атом}{см^2}$	$N_{\text{Э}\{110\}W} \cdot 10^{-14}, \frac{атом}{см^2}$
1	∠1,29	9,4	14,1
2		9,0*	
3	1,29—1,37	8,4	14,1
4		7,0*	
5	1,37—1,58	5,35	7,07
6		5,2*	
7	1,58—2,23	4,35	4,7
8		2,2*	
9	2,23—2,74	2,5	3,5
10		2,2*	
11	2,74—3,16	1,9	1,75

Для выяснения реальных значений $\bar{\Theta}_0$ следует сравнить полученные значения для $\bar{N}_{\text{Э}W}$ (табл. 1) с известными из литературы данными для поверхностных концентраций на 1 $см^2$ кажущейся площади для слоев, соответствующих $\varphi_{мин}$. Подобное сравнение можно произвести, используя табл. 2. Полученные значения $\bar{\Theta}_0$ в большинстве случаев оказались близкими к единице или даже превышающими ее. Это дает нам право утверждать, что степень покрытия Θ_0, определенная формулами (1) и (3) для слоя электроположительных пленок на вольфраме, соответствующего $\varphi_{мин}$, равна моноатомному покрытию. Мы считаем, что как в среднем $\bar{\Theta}_0 = 1$, так и для отдельных граней $\Theta_0 = 1$.

Причины заметного увеличения $\bar{\Theta}_0$ для систем Cs—W, K — W обсудим несколько ниже. Здесь можно только заметить, что для макроскопических кристаллов возможность некоторой шероховатости поверхности не исключена, т. е. σ может быть больше единицы.

Графики $N_{\text{Э}\{hhl\}W} = f(hhl)$ рис. 2, *а — е* интересно сравнить с результатами опытов по адсорбции электроположительных металлов на монокристаллах вольфрама с тем, чтобы выяснить, как $\Delta\varphi(\varphi_W - \varphi_{\text{Э}W_{мин}})$ связан с поверхностной концентрацией в монослое для данной грани и системы Э — W. Мы полагаем, что $\Delta\varphi$ меняется от грани к грани и достигает максимального значения на каждой грани при $\Theta_0 = 1$. На рис. 3 представлено угловое распределение термоэмиссионного тока [13] для системы Cs — W на цилиндрическом монокристалле W с осью, параллельной [1$\bar{1}$0]. На дополнительной внешней окружности для сопоставления в тех же полярных координатах приведена кривая $N_{\text{Cs}\{hhl\}W} = f(hhl)$ — огибающая ломаной графика рис. 2, *д*. Сравнение максимумов на кривой с максимумами тока на разных равновесных стадиях адсорбции Cs выявляет хорошее совпадение этих максимумов и говорит о том, что $\Delta\varphi$ оказывается наибольшим там, где выше концентрация адатомов в монослое. Опыты Мартина [11] по термоэмиссии пленок Cs — W на монокристалле также показали наибольшую эмиссию в областях {110} и {112}. В той же работе для систем

Таблица 2

Системы	Cs—W	Cs—W	K—W	Ba—W	Ba—W
ρ, Å	2,66	—	2,38	2,18	—
По чьим данным	Лэнгмюр [4] по данным Тейлора, 1932 г.	Майер [11], 1938 г.	Майер [11], 1938 г.	Гаврилюк [5], 1954 г.	Дрехслер и Хесс [12], 1958 г.
Метод измерения φ	Термоэлектр. эмиссия	Фотоэлектр. эмиссия		КРП	Автоэлектр. эмиссия
Метод калибровки атомного пучка	Определение P_{Cs} по полному току поверхн. ионизации	Понизация пучка за счет поверхн. ионизации прямо на мишени		Химический анализ толстых слоев	
Подложка	Поликрист. нить	Поликрист. лента			Монокрист. острие
Принятый коэффициент шероховатости	1,4	—	—	1,25	—
Полученное значение $\bar{\Theta}_0$	0,67	—	—	0,64	0,64
Поверхностная концентрация адатомов для $\varphi_{мин}$ на 1 $см^2$ кажущейся поверхн.	$3{,}2 \cdot 10^{14}$	$3{,}15 \cdot 10^{14}$	$3{,}4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$3{,}6 \cdot 10^{14}$
$\bar{N}_{эW}$ по нашим расчетам, $ат/см^2$	$2{,}5 \cdot 10^{14}$ $2{,}2 \cdot 10^{14}$ *	$2{,}5 \cdot 10^{14}$ $2{,}2 \cdot 10^{14}$ *	$2{,}5 \cdot 10^{14}$ $2{,}2 \cdot 10^{14}$ *	$4{,}35 \cdot 10^{14}$ $3{,}8 \cdot 10^{14}$ *	$4{,}35 \cdot 10^{14}$ $3{,}8 \cdot 10^{14}$ *
$\bar{\Theta}_0$ по нашим расчетам	1,28 1,45 *	1,26 1,43 *	1,36 1,54 *	0,92 1,05 *	0,83 0,95 *

Примечание. Авторы [12] полагают, что Ba на W может образовать плотнейшую упаковку шаров без согласования со структурой подложки. Такая упаковка и принята за $\Theta = 1$.

Ba — W были обнаружены максимумы эмиссии в областях {111} и {100}, что совпадает с максимумами $N_{Ba\{hhl\}W}$ (ср. с рис. 2, *г*, пунктир). Th на вольфраме [15, 16] ($\rho_{Th} = 180$ Å) дает максимумы эмиссии при оптимальном покрытии в областях {100} {111} и областях, близких к {114}, что также совпадает с концентрационными максимумами (кривые рис. 2, *г*, сплошная линия). В системе Zr — W [17, 18] при известных условиях можно получить сильное понижение ω в областях кубов {001}, что также совпадает с резким максимумом концентрации в монослое (кривая рис. 2, *е*, $\rho_{Zr} = 1{,}58$ Å). Наконец, при исследовании системы Be — W [19] экстремальные эмиссионные свойства были замечены для монослоя в областях {110} {111}. Именно эти области соответствуют максимальной $N_{Be\{hhl\}W}$ (кривая рис. 2, *а*, $\rho_{Be} = 1{,}13$ Å). Все приведенные примеры позволяют сделать вывод, что в случае монослоя на монокристалле $\Delta\varphi$ оказывается наибольшим там, где выше концентрация адатомов в монослое.

При любом способе получения пленки на поликристалле (напыление на холодную подложку, разгонка путем поверхностной миграции, равновесие между объемной диффузией и испарением, между испарением и конденсацией) получаемый на опыте минимум средней работы выхода $\bar{\varphi}_{мин}$ будет достигнут тогда, когда условие $\bar{\Theta}_0 = 1$ будет получено на гранях с максимальной поверхностной концентрацией. (Считается, что менее вероятна возможность получения $\bar{\Theta}_0 = 1$, т. е. $\Theta_0 = 1$ одновременно на всех

гранях.) На прочих гранях либо в силу меньших значений $N_{Cs\{hhl\}W}$, либо в силу того, что среди граней с малыми концентрациями в монослое всегда встречаются грани с бо́льшими, чем у других, энергиями активации для миграции и теплотами испарения [20], может начаться образование второго слоя. Поэтому минимум φ для поликристалла должен быть более размытым, чем для монокристальной грани, и не вызывают удивления полученные в табл. 2 значения Θ_0, превышающие единицу.

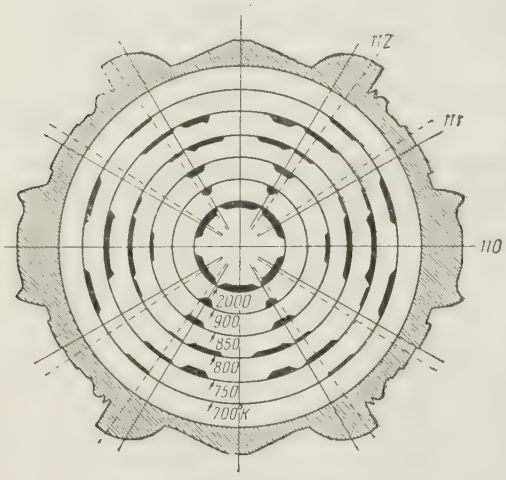


Рис. 3. Угловое распределение термоэмиссионного тока с цилиндрического монокристалла (ось $\|[1\bar{1}0]$)W, находящегося в парах Cs [13]. Цезиевый испаритель находился при комнатной температуре. Величина тока (в относительном масштабе) пропорциональна толщине зачерненных областей. Указаны температуры нити. На внешней окружности построена кривая $N_{Cs\{hhl\}W} = f(hhl)$

В заключение следует отметить возможность практического использования зависимости $\Delta\varphi$ от hkl. Можно повысить эффективность пленочного катода путем получения подложки, обогащенной гранями с высокой концентрацией адсорбата в монослое. Разумеется, при этом следует принять во внимание не только $\Delta\varphi$, но и теплоту испарения с грани, стараясь подобрать грань, имеющую одновременно и высокую теплоту испарения. Приведенные расчеты применимы, разумеется, для других подложек со структурой объемно-центрированного куба (Mo, Ta, Nb и др.). При этом следует ввести поправки на вес развитых граней и интервалы (табл. 1) привести к безразмерным величинам ρ/r.

Автор выражает благодарность А. П. Комару за неоднократное обсуждение работы и А. М. Романову за консультации, связанные с подбором литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Becker, Trans. Faraday Soc., 1932, **28**, 151.
2. А. Л. Рейман, Термоионная эмиссия, ГИТТЛ, 1940.
3. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, ГИТТЛ, 1952.
4. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 2798.
5. В. М. Гаврилюк, Тр. Института физики АН УССР, 1954, **5**, 87.
6. И. Лэнгмюр, ЖФХ, 1935, **6**, 161; J. Franklin Inst., 1934, **217**, 543.
7. I. Langmuir, Phys. Rev., 1923, **22**, 357.
8. К. Дж. Смителлс, Вольфрам, Металлургиздат, 1958.
9. W. G. Burgers, J. J. A. Ploos, van Amstel, Physika, 1936, **3**, 1064.
10. G. Smith, Phys. Rev., 1954, **94**, 295.
11. H. Mayer, Ann. Physik, 1938, **33**, 419.
12. E. Hess, M. Drechsler, Proc. 4-th Intern. Conf. on Electr, Microscopy, 1958.
13. R. P. Johnson, W. Schockley, Phys. Rev., 1936, **49**, 436.
14. S. T. Martin, Phys. Rev., 1939, **56**, 947.
15. M. Benjamin, R. O. Jenkins, Proc. Roy, Soc. A, 1942, **180**, 225.
16. Ю. В. Зубенко, И. Л. Сокольская, Радиотехника и электроника, 1960, **5**, 8, 1327.
17. В. Н. Шредник, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, **22**, 594.
18. R. H. Good, E. W. Müller, Handb. d. Physik, 1956, **21**, 176.
19. А. П. Комар, В. П. Савченко, В. Н. Шредник, Радиотехника и электроника, 1960, **5**, 8, 1211.
20. M. Drechsler, Z. Elektrochem., 1954, **58**, 327.

Физико-технический институт АН СССР

Поступила в редакцию 21 XII 1959

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА
1960 № 8

АДСОРБЦИЯ, МИГРАЦИЯ И ИСПАРЕНИЕ Be, НАПЫЛЕННОГО НА МОНОКРИСТАЛЛ W

А. П. Комар, В. П. Савченко, В. Н. Шредник

Поведение пленок Be на монокристалле W изучалось при помощи электронного проектора. Исследовалась поверхностная диффузия Be на W. Установлена последовательность кристаллографических граней W, в соответствии с которой возрастает энергия активации для миграции. Аналогичная последовательность граней получена для скорости испарения Be с W. Исследование автоэмиссии моноатомного покрытия Be обнаружило интересный факт одновременного понижения бериллием работы выхода W (φ_W) в одних кристаллографических областях и повышения в других. Количественные измерения автоэлектронной эмиссии толстых слоев Be позволили определить φ_{Be}, которая оказалась равной ~ 5 *эв*. Приводятся соображения, объясняющие разный характер влияния Be на φ_W в зависимости от кристаллографического направления и найденное большое значение φ_{Be}.

ВВЕДЕНИЕ

Система Be — W, не исследовавшаяся до сих пор, представляет тем не менее большой интерес ввиду следующих причин: 1) Be — металл щелочноземельной группы, и, казалось бы, пленки Be на W должны образовывать эмиттер с пониженной работой выхода, 2) данные по измерению работы выхода Be приводятся в исследованиях, проведенных 20 и более лет назад [1—4], и, естественно, вызывают сомнения, особенно в связи с высоким потенциалом ионизации Be (9, 3 *в* [5]); 3) атомный радиус Be (1,13 Å [6]) является наименьшим для металлов. В связи с этим исследование поведения Be на монокристалле W позволило бы проверить существующие расчеты [7], относящиеся к миграции и испарению атомов, напыленных на монокристалл вольфрама, для диапазона малых радиусов адсорбата.

1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовалась методика электронного проектора Мюллера [8]. Применялись отпаянные колбы, откачанные на установке с ртутным насосом. После распыления Та-геттера парциальное давление остаточных газов, влияющих на эмиссию, оказывалось менее 10^{-11} *мм* рт. ст., что позволяло вести длительные эксперименты без прогрева острия, не заботясь о загрязнениях, вносимых присутствием остаточных газов. Давление оценивалось известным способом [9] по скорости изменения адсорбционной картины непрогреваемого чистого W. В течение нескольких суток отсутствовали изменения как визуально наблюдаемой картины, так и вольтамперных характеристик. По мере распыления Be вакуум дополнительно улучшался. Для источников Be использовался кристаллический Be чистоты 99,9%, конденсированный из паров в вакууме, с кислородом в качестве основной примеси *. Крупинка Be прикреплялась к толстой W-проволоке при помощи тонкой W-проволоки и прогревалась за счет термического контакта. Прогрев при обезгаживании осуществлялся до температур, существенно более высоких, чем последующие рабочие температуры. Применялись

* Авторы выражают сердечную благодарность В. Е. Иванову за любезно предоставленные образцы чистого бериллия.

и иные источники Be (расплав Be в танталовой лодочке, предварительно обезгаженной). Предполагалось, что BeO ввиду низкой упругости паров не содержится в пучке атомов Be при рабочей температуре (800° C) источника Be. Источники атомов Be располагались сбоку от острия. Температура острия измерялась при помощи оптического пирометра, с поправками на поглощение и излучение, с экстраполяцией к низким температурам по сопротивлению дужки.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

а) Свеженапыленный слой и миграция. На очищенное сильным прогревом и охлажденное до комнатной температуры W-острие (рис. 1,*а*) слева была напылена порция Be (рис. 1, *б*). Как всегда в таких случаях, Be распределяется пропорционально косинусу угла падения. Граница слоя проходила приблизительно через центр кристалла. Уже свеженапыленный слой обнаруживает разное влияние Be на эмиссию разных кристаллографических областей [12]. Последующая низкотемпературная миграция подтверждает этот интересный факт. Опыты по миграции велись при непрерывном наблюдении электронной картины при подаче импульсного напряжения (длительность импульсов около 50 *мксек*, частота повторения 20 *гц*), вследствие чего электрическое поле не должно было влиять на ход процесса [10]. На рис. 1, *в* видно движение темного фронта миграции в областях {111}; на верхней области этого типа виден небольшой светлый «хвост» запаздывания миграции. На рис. 1, *г* этот темный фронт продвинулся, слившись с темными гранями {112}; одновременно отчетливо видны светлые «языки», охватывающие центральную грань ромбододекаэдра. Движение фронта на гранях {110} (см. рис. 1, *д*) происходит при этой же низкой температуре путем быстрого распространения Be вдоль концентрических ступенек плоских сеток, окружающих эти грани и имеющих ту же структуру. Эти кольца стягиваются одно за другим к центру грани, увеличивая ширину светлого пояса вокруг нее. При низкой температуре (160—200° C) миграция практически останавливается на стадии рис. 1, *д*. Наползание фронта в окрестность не занятой Be грани куба {100} для тех же скоростей миграции требует существенно более высоких температур (рис. 1, *е*). И в этих областях Be обнаруживается, как и вокруг {111}, по сильному потемнению покрытых им мест. Непокрытый им светлый квадрат в области (001) резко выделяется на фоне этого потемнения. За несколько секунд прогрева при температуре 600—650° C миграция завершается, приводя к характерной картине (рис. 1, *ж*), близкой, вероятно, к картине моноатомного покрытия Be на W. Миграция Be по W всегда носит вышеописанный характер, но в зависимости от количества напыленного Be скорость миграции меняется. При фиксированной температуре скорость миграции больше для более толстых слоев.

Опыты по миграции Be на W даже без количественных измерений позволяют выявить последовательность возрастания энергий активации для миграции ΔQ в разных кристаллографических областях W. Судя по относительным скоростям движущегося фронта и требуемым для них температурам, последовательность значений ΔQ в порядке возрастания такова: $\Delta Q\{110\} < \Delta Q\ \{112\} < \Delta Q\ \{111\}$; ΔQ для области {001} максимально.

При постоянной температуре скорость перемещения фронта убывает по мере приближения к грани {100}, независимо от исходного количества напыленного Be. Этот ряд не совсем соответствует последовательности, следующей из расчетов Дрехслера [7], проведенных для несплошных покрытий ($\theta \ll 1$) (по графикам Дрехслера [7] последовательность значений ΔQ такова: $\Delta Q\{110\} < \Delta Q\ \{112\} < \Delta Q\ \{001\} < \Delta Q\ \{111\}$). По-видимому, наблюдаемая нами миграция, по крайней мере, в областях {111} идет не непосредственно по W-подложке, а по «Be-смазке», т. е. по атомам Be, запавшим в глубокие междуатомные ямы в этих областях.

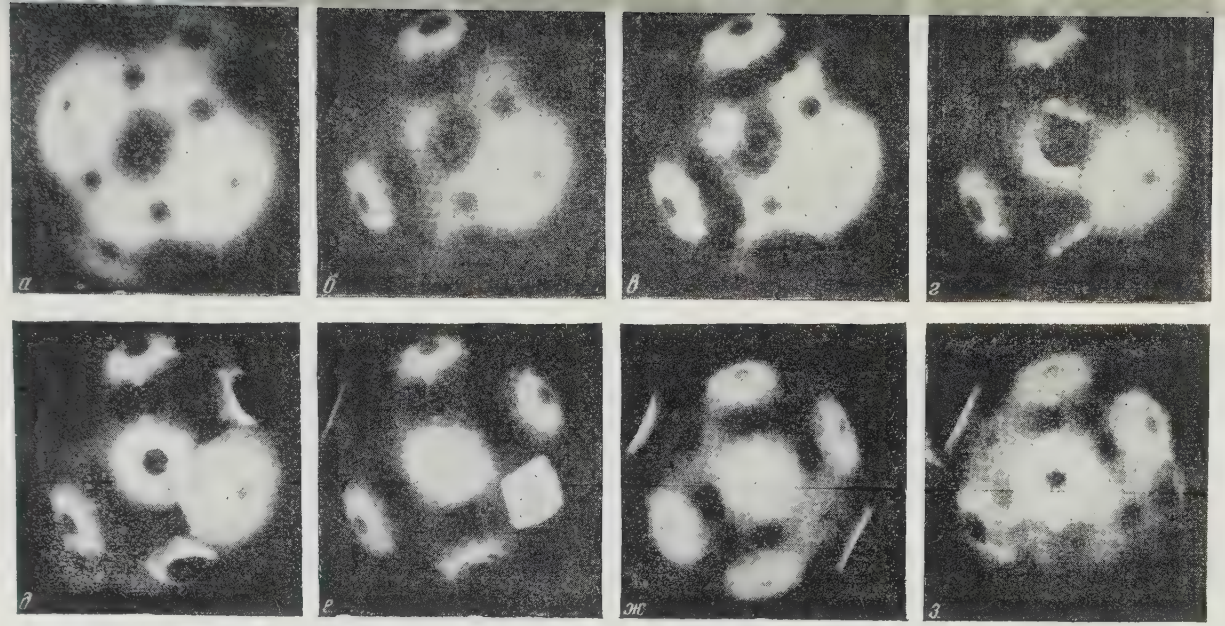


Рис. 1. Миграция бериллия на монокристалле вольфрама:

а — исходный кристалл чистого W после прогрева в вакууме до 2000°С; *б*— стандартный слой (ст. сл.) Be на W, напыленный из бокового источника (слева, сверху) на W-острие при комнатной температуре. На левой грани куба (45° от центра) приблизительно 1 моноатомный слой; *в*— после 1 *мин* прогрева при 150°С. Начало миграции Be; *г* — еще после 1 *мин* при 150°С; *д* — еще после 1 *мин* при 150°С; *е* — после нескольких секунд при 650° С; *ж* — еще несколько секунд при 650°С. Миграция завершилась. Слой, близкий к моноатомному покрытию; *з*—дополнительное напыление 1 ст. сл. Be из нижнего источника (снизу, справа)на поверхность кристалла рис. 1, *ж* при комнатной температуре. Температура кристалла при фотосъемке всегда комнатная

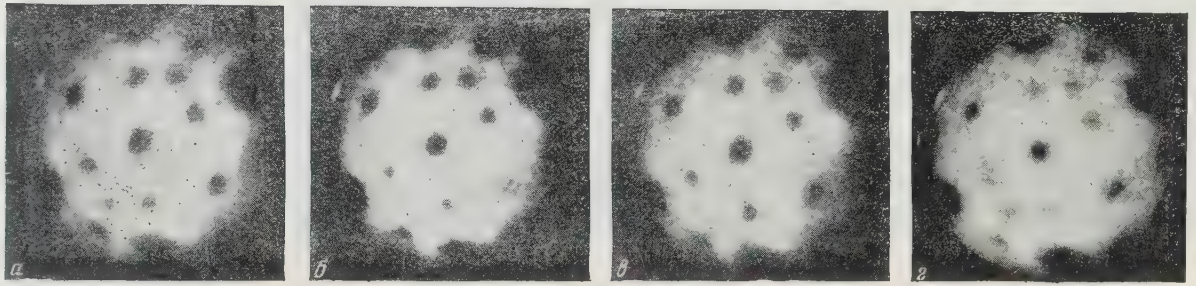


Рис. 2. Толстые слои бериллия на вольфраме:

а — слой Be, полученный напылением и разгонкой нескольких порций Be на кристалл рис. 1, *а*. Количество Be общей сложностью 15 ст. сл., $\varphi = 5$ *эв*; *б* — дополнительное напыление на поверхность кристалла рис. 2, *а* 2 ст. сл. Be из нижнего источника (при комнатной температуре острия); *в* — дополнительное напыление на поверхность кристалла рис. 2, *б* еще 4 ст. сл. из нижнего источника (при комнатной температуре острия); *г* — после разгонки 6 ст. сл. при температуре 450°С

б) **Моноатомный слой.** Картина эмиссии (рис. 1, *ж*) соответствует слою, полученному в результате миграции, вероятно, близкому к моноатомному покрытию Be на W. Может создаться впечатление, что светлые обрамления вокруг областей {110} представляют собой кольца не

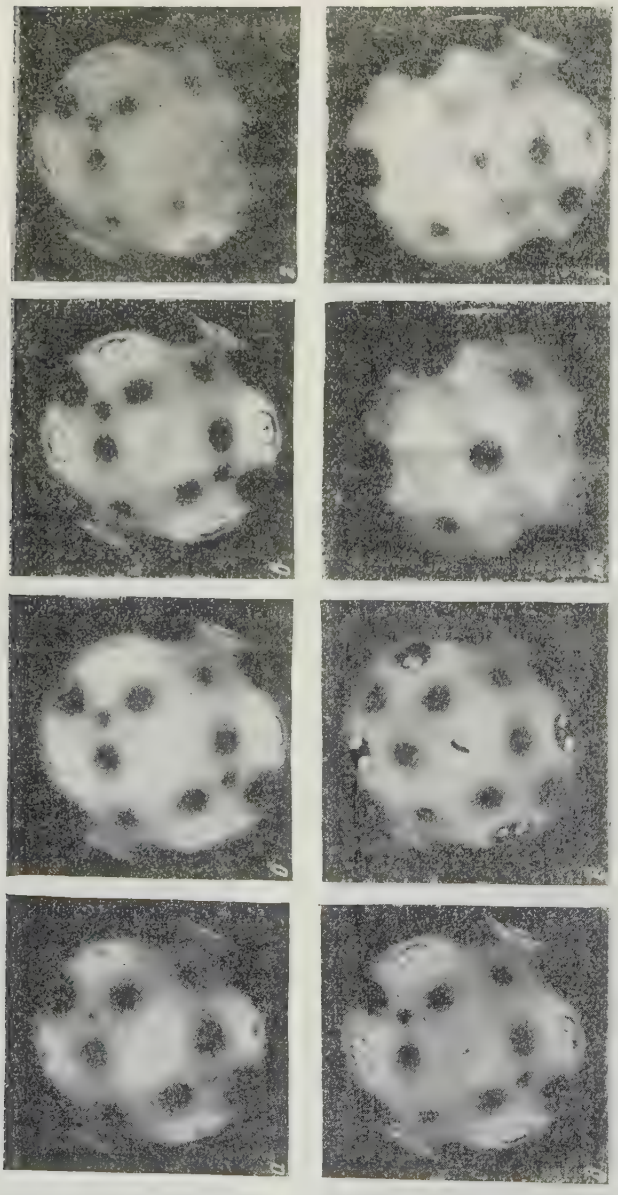


Рис. 3. Испарение бериллия с вольфрама:

а—испарение Be после прогрева при 850°C в течение 30 *сек*. Снимок сделан при температуре 700°C (режим импульсный); *б*—после охлаждения острия до 600°C (снимок при 600°C); *в* — тоже при комнатной температуре; (все последующие снимки также при комнатной температуре острия); *г* — дополнительное напыление на поверхность кристалла рис. 3, *в* 6 ст. сл. Be из нижнего источника при комнатной температуре острия; *д* — после различных стоя рис. 3, *г* и испарения при 850°C в течение 10 *сек* (картина, аналогичная рис. 3, *в*); *е* — после прогрева при 800°C в течение 1 *мин*. Be испарился С{111}; *ж*—после прогрева при 900°C в течение 10 *сек*. Часть Be испарилась с {112}; *з* — дополнительное напыление 2 ст. сл. Be из нижнего источника на поверхность кристалла рис. 1, *ж* (при комнатной температуре острия)

разрешенных в проекторе ступенек и что сильная эмиссия этих областей обусловлена локальным усилением поля. Однако дополнительное напыление [11] Be (рис. 1,*з*) подтверждает предположение о резком понижении работы выхода W бериллием в этих областях: сравнительно тонкий слой напыленного Be полностью подавил эмиссию нижней правой грани ромбододекаэдра.

Заметим также, что области {111}, темные сравнительно с окружением а незапыленной части кристалла рис. 1, *з*, оказались серыми на запыленной. монослое их работа выхода была наибольшей. Интересно, что именно двух областях, на которые мы обратили внимание, получается наибольшая концентрация Be в монослое: она равна $1{,}41 \cdot 10^{15}$ *ат/см*^{2} для {110} и $,2 \cdot 10^{15}$ *ат/см*^{2} для {111} [12]. Этим, по-видимому, и объясняется сильное лияние Be на φ_W именно в этих областях, однако знак $\Delta\varphi$ оказывается для тих областей противоположным.

Для кристалла типа рис. 1, *ж* по наклону характеристик Фаулера — Нордгейма в предположении, что $\varphi_W = 4{,}5$ *эв*, была определена работа выхода; она оказалась равной 4,1 *эв*. Так как автоэмиссионная работа выхода — работа выхода сильно эмиттирующих участков [13], следует приписать это значение окаймлениям {110}.

в) Толстые слои Be на W. Странное, на первый взгляд, повышение Be при миграции по W — повышение φ_W во всех областях кроме окружений и граней {110} — вызвало сомнение в правильности значений φ_{Be}, известных из литературы: 3,17 *эв* [1]; 3,30 *эв* [2]; 3,10 *эв* [3]; 3,92 *эв* [4]; среднее значение $\varphi_{Be}=3{,}37$ *эв* [14]. Для измерения φ_{Be} был создан толстый (5 моноатомных слоев) слой Be на W. По наклону характеристики $\lg \frac{I}{U^2} = f(1/U)$ для толстого слоя (рис. 2, *а*) (анализ метода см. [13]) была получена величина $\varphi_{Be}= 5$ *эв*. Дополнительное напыление (рис. 2, *б*, *в*) и последующая разгонка (рис. 2, *г*) практически не изменили ни яркости, ни характера картины, что подтверждает тот факт, что слой рис. 2, *а* действительно толстый и его работа выхода характеризует работу выхода компактного бериллия.

г) Испарение Be. При испарении Be с толстослойных покрытий (рис. 2, *а*, *г*) при температурах ниже 700° C всегда наблюдалась стадия рис. 1, *ж*, что является лишним подтверждением того предположения, что эта картина близка к картине монослоя Be на W. Первые признаки испарения Be из моноатомного покрытия появляются при 700—800° C в областях {110}. При этом испарение начинается с террас {110}. Ширина колец вокруг {110} быстро уменьшается, и в этих кольцах замечается активное азимутальное движение, а сами кольца сужаются (рис. 3, *а*). При охлаждении можно отметить температуру, соответствующую двумерному затвердеванию «жидкой» двумерной фазы (рис. 3, *б*). При этом, если с террас {110} уже испарилось достаточное количество Be, обнажается темный ободок, лишенный Be, а на гранях ромбододекаэдра остаются яркие «островки», приобретающие при охлаждении до комнатной температуры «рваную» форму (иногда с трещинами) (рис. 3, *в*).

Если произвести дополнительное напыление (рис. 3, *г*), то легко подтвердить тот факт, что сильная эмиссия островков обусловлена пониженной работой. Последующая низкотемпературная миграция напыленного слоя застраивает темные ободки и возвращает картину эмиссии к картине типа рис. 1, *ж*. Для того чтобы удалить островки сильной эмиссии с {110}, необходим длительный (минуты) прогрев при 800—850° C.

При одних и тех же температурах параллельно с испарением с областей {110} идет испарение и с областей {111}. Оно проявляется в исчезновении темных пятен в этих областях (рис. 3, *д*,*е*). В областях {111} атомы Be оказываются не так прочно связанными, как на гранях {110}, где помимо сил связи с подложкой их удерживают, вероятно, значительные силы взаимодействия друг с другом. Рис. 3, *е*, например, соответствует состоянию поверхности, когда грани {111} уже очистились, а на гранях {110} еще присутствуют остатки Be.

Прогрев до 900° C быстро удаляет Be с граней {110} и приводит к интересной картине (рис. 3, *ж*), где на гранях {112} обнаруживаются слабо контрастирующие, не слишком светлые островки. Чтобы установить их природу, было проведено дополнительное напыление довольно тонкого

слоя Be (рис. 3,*з*). Оказалось, что эти тусклые островки также являются результатом испарения Be с {112}, так как дополнительное небольшое количество Be приводит к исходной картине областей {112} (рис. 3, *е*). Трудно предположить, что состояние областей {112} на рис. 3, *ж* соответствует монослою и что при температуре 900° С там удерживается по крайней мере два слоя. Тогда пришлось бы предположить, что Be и на гранях {112} понижает, хотя и очень слабо, φ_W. По-видимому, испарение Be с {112} — процесс сложный, связанный, возможно, с объемной диффузией, и потребует более детального анализа в дальнейшем. После выдержки острия при 900° С в течение 1,5 *мин* остаются маленькие темные грани {112}, характерные для чистого W. Миграция Be, дополнительно напыленного на кристалл W (рис. 3, *ж*) и в 3 раза превосходящего по толщине слой рис. 3, *з*, происходила в областях {110} и {111} обычным образом (см. рис. 1), тогда как наползание на грани куба шло быстро уже при 600° С, без контрастной границы (ср. рис. 1, *е*). Это свидетельствует о том, что вплоть до 900° С с областей {001} Be еще не испаряется. Только при 1000—1050° С, когда все прочие области уже очистились, замечаются изменения в областях {001}. За 15 *сек* эти области очищаются от Be, что можно проверить по миграции на них вновь напыленного Be, которая не отличается в этом случае от миграции, наблюдаемой на рис. 1, *е*.

Таким образом, судя по времени и температурам испарения, можно указать, что разные кристаллографические области W располагаются в порядке убывания скорости испарения Be следующим образом: {111}, {110}, {112} и {100}.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из важных результатов настоящей работы является обнаружение того факта, что $\varphi_{Be} > \varphi_W$ (предварительно $\varphi_{Be} = 5$ *эв*). Знаменательно то, что в одной из наиболее поздних работ по определению φ_{Be} [4] дается значение $\varphi_{Be} = 3{,}92$ *эв*, т. е. существенно большее, чем предыдущие. Be должен иметь большую работу выхода также и по полуэмпирической теории Захтлера [15], которая удовлетворительно совпадает с данными опыта для большинства элементов. Be оказывается в числе немногих исключений, не удовлетворяющих требованиям этой теории. Наконец, мы ознакомились с работой Зингермана, Ищука и Морозовского [16], в которой установлено, что Be во всяком случае не понижает φ_W, определенной по методу контактной разности потенциалов (крп) для поликристаллической подложки. Все это позволяет не считать факт большой φ_{Be} удивительным. В ближайшее время мы планируем провести более тщательное измерение φ_{Be} для еще более чистого материала, чем применявшийся в данной работе.

Другим интересным фактом, полученным в настоящей работе, является демонстрация интересного явления одновременного повышения и понижения φ_W бериллием в моноатомном слое в зависимости от кристаллографического направления. Экстремальные значения $\Delta\varphi$ получаются с разным знаком на гранях {110} и {111} с наивысшей концентрацией Be в монослое.

Это явление можно объяснить, приняв во внимание, что $\varphi_{Be} = 5$ *эв* находится между $\varphi_{мин}$ и $\varphi_{макс}$ для различных граней W. В самом деле, Be понижает φ_W там, где φ_W по последним данным может достигать 6 *эв* [17], т. е. $\varphi_{\{110\}W}$. Не исключена возможность, что по этой причине и на гранях {112} (с работой выхода по некоторым данным $4{,}9 \pm 0{,}2$ *эв* [18]) наблюдается очень слабое понижение φ_W бериллием. В прочих областях, где φ_W колеблется от 4,3 до 4,5 *эв* [17, 18], Be повышает φ_W.

Это, между прочим, наглядно подтверждает предположение о том, что на величину и знак $\Delta\varphi$ монослоя влияет прежде всего разница φ адсорбата — φ адсорбента, а не U_i адсорбата — φ адсорбента (U_i — потенциал ионизации), как иногда полагают [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schulze, Z. Phys., 1934, **92**, 212.
2. R. Suhrman, A. Schallamach, Z. Phys., 1934, **91**, 775.
3. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., 1938, **44**, 542.
4. M. M. Mann, Jr, L. A. Du Bridge, Phys. Rev., 1937, **51**, 120.
5. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 1950, 6, **1**, 1, 211.
6. G. Leibfried, Handbuch der Physik, **7**, T. 1, 104—324, Springer-Verlag, 1955.
7. M. Drechsler, Z. Elektrochem., 1954, **58**, 327.
8. E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss., 1953, **27**, 290.
9. F. Ashworth, Advances Electronics, 1951, **3**, 1.
10. W. P. Dyke, J. P. Barbour, J. Appl. Phys., 1956, **27**, 356.
11. В. Н. Шредник, Физика твердого тела, 1959, **1**, 1134.
12. В. Н. Шредник, Радиотехника и электроника, 1960, **5**, 8, 1203.
13. В. Н. Шредник, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, **22**, 594.
14. H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., 1950, **21**, 536.
15. W. M. H. Sachtler, Z. Elektrochem, 1955, **59**, 119.
16. Я. П. Зингерман, В. А. Ищук, В. А. Морозовский, Докл. на 9-м Всесоюзном совещании по катодной электронике, 1959 (см. Радиотехника и электроника, 1960, **5**, 5, 867).
17. E. W. Müller, J. Appl. Phys., 1955, **26**, 732.
18. Б. Г. Смирнов, Г. Н. Шуппе, ЖТФ, 1952, **22**, 973.
19. Н. А. Горбатый, Г. Н. Шуппе, ЖТФ, 1955, **25**, 1364.

Физико-технический
институт АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1959

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА

1960 № 8

РАБОТА ВЫХОДА СИСТЕМ ЗОЛОТО — БАРИЙ И МЕДЬ — БАРИЙ

Ю. Г. Шишкин, И. Л. Сокольская

Исследована работа выхода системы золото — барий в тонких слоях методом контактного потенциала. Показано, что после прогрева устанавливается стабильное значение работы выхода, равное 3,3 *эв*, не зависящее от порядка испарения слоев золота и бария, что объясняется образованием интерметаллического соединения золото — барий. Аналогичное исследование системы медь — барий показало, что работа выхода ее также равна 3,3 *эв*, но с дальнейшим напылением слоев бария на поверхности образуются пятна с различной работой выхода.

ВВЕДЕНИЕ

В радиолампах с оксидным катодом в процессе работы происходит изменение контактной разности потенциалов катод — сетка и появление сеточного тока. Это объясняется постепенным уменьшением работы выхода сетки при напылении на нее Ba с оксидного катода [1, 2, 3].

Устранение этого недостатка достигается при производстве ламп путем золочения сеток. Сетки, покрытые слоем золота порядка 1 *мк*, практически не дают термоэмиссии вплоть до температуры 600° С [1, 4], в то время как сетки из молибдена и других металлов в рабочих условиях имеют значительные термотоки.

Физическая природа действия золотых покрытий до сих пор окончательно не установлена. Разные авторы дают различное толкование этого явления [1, 4, 6]. Одним из авторов настоящей работы было высказано новое предположение [5], заключающееся в том, что при диффузии бария в золотой слой при повышенной температуре образуется интерметаллическое соединение Au — Ba, имеющее неметаллический характер, чем и объясняются стабилизация работы выхода и пониженная термоэлектронная эмиссия с золоченых сеток.

В пользу этого предположения свидетельствует ряд фактов, указанных в работах [4, 7]. Экспериментальному подтверждению этой гипотезы и посвящена данная работа, в которой измерялась работа выхода систем Au — Ba и Cu — Ba методом контактной разности потенциалов.

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Общий вид прибора изображен на рис. 1. Основной частью его является электронная пушка, дающая пучок медленных электронов с энергиями от 4 до 10 *эв*. Конструкция электронной пушки была заимствована из [11].

Мишенью служила вольфрамовая лента шириной 1,7 *мм*, толщиной 0,05 *мм* и длиной около 150 *мм*, смонтированная на отдельной ножке. В центре ленты на расстоянии 3—4 *мм* друг от друга приваривались два зонда из тонкой вольфрамовой проволоки диаметром 20 *мк*, имеющие выводы в той же ножке. Зонды использовались для определения зависимости температуры вольфрамовой ленты от тока накала при температурах от 20 до 800° С.

Источником золота служил «гусарик» из золотой проволоки диаметром 0,2 *мм* и длиной 16 *мм* в виде спирали, намотанной на вольфрамовую нить диаметром 0,2 *мм*.

В качестве источника бария применялся бериллатобариевый геттер, которого выход свободного бария при распылении приблизительно равен 80%.

Источником меди служила вольфрамовая спираль, электролитически покрытая толстым слоем меди. Перед нанесением меди вольфрамовая спираль предварительно обезгаживалась в вакууме.

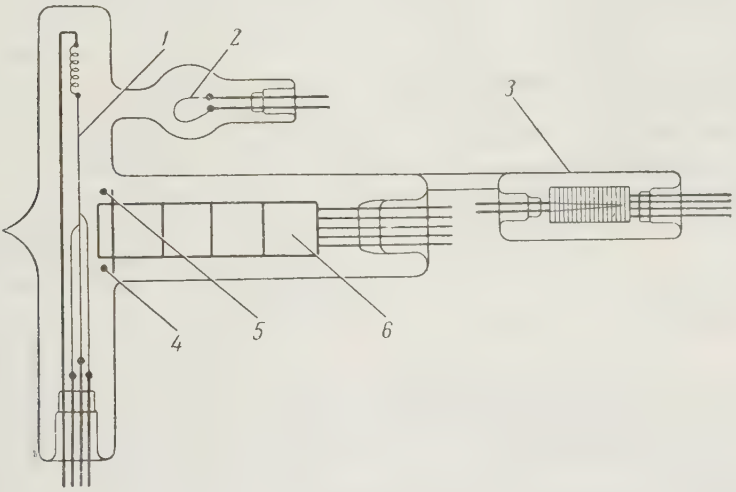


Рис. 1. Схема вакуумного прибора:

1 — вольфрамовая лента с отводами; *2* — титановый геттер; *3* — альпертовский манометр; *4* — испаритель бария; *5* — испаритель золота или меди; *6* — электронная пушка

Откачка прибора и вакуумная тренировка всех частей производились общепринятым методом. Прибор отпаивался от вакуумной системы при давлении $(2—4)\cdot10^{-7}$ *мм* рт. ст. Сразу же после отпайки распылялся титановый геттер и включался манометр Альперта, после чего давление в приборе понижалось до $\sim10^{-8}—10^{-9}$ *мм* рт. ст.

2. СХЕМА ИЗМЕРЕНИЙ

Электрическая схема измерений приведена на рис. 2.

Цепь мишени имела батарею $Б_4$, которая была замкнута на два последовательно соединенных магазина сопротивлений, причем на магазине r_2 устанавливалось сопротивление порядка одного или нескольких килоом, а на магазине M_1 — порядка сотен ом.

Падение напряжения на магазине M_1 определяло разность потенциалов между катодом пушки и мишенью. Эта разность потенциалов могла легко изменяться и устанавливаться с большой степенью точности изменением сопротивления обоих магазинов.

Напряжение на мишени относительно катода измерялось вольтметром V_3 с точностью до 0,02 *в*; вольтметр V_3 подключается к клеммам $К_5$.

Ток пушки, идущий на мишень, измерялся гальванометром $Г$ чувствительностью $0{,}84\cdot10^{-9}$ *а/мм/м*.

Остальная часть схемы ясна из рис. 2 и не требует особых разъяснений.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

а) Метод измерения температуры вольфрамовой ленты. Интервал температур, при которых производились исследования в данной работе, лежал ниже 800° С. Для определения этих температур был разработан метод, использовавший отводы от вольфрамовой ленты. Весь диапазон температур по способу определения делился на три части.

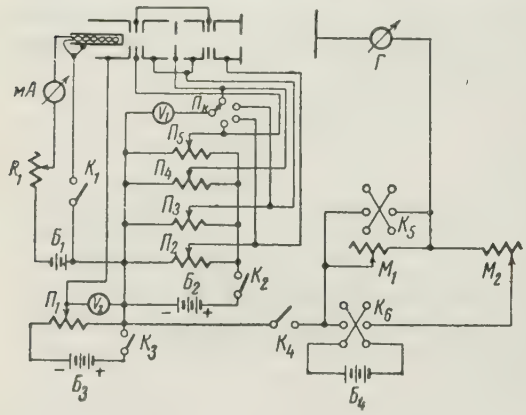


Рис. 2. Электрическая схема измерений для снятия кривых задержки

1. В интервале от 20 до 500° С температура определялась по изменению сопротивления центральной части ленты.

2. В интервале от 500 до 1000° С температура ленты в зависимости от тока накала определялась расчетным образом.

3. В интервале от 1000 до 2000° С температура определялась при помощи оптического пирометра с исчезающей нитью при обезгаживании вольфрамовой ленты.

В первых двух интервалах температур определялось сопротивление центральной части ленты по току и падению напряжения, измеряемым с большой точностью высокоомным потенциометром. Строился график зависимости сопротивления ленты между отводами от тока накала ($R = f(I)$).

При помещении всего прибора в печь, температура которой измерялась электронным терморегулятором, аналогичным методом снималась зависимость $R = f(T)$ до температуры 500° С при токе, практически не нагревающем ленту.

Из сопоставления двух полученных графиков находилась зависимость $T = f(I)$ до 500° С. Зная сопротивление и температуру ленты до 500° С, можно было вычислить ход изменения α температурного коэффициента сопротивления вольфрама с температурой в этом интервале. Затем величина α интерполировалась до температуры 1000° С, при которой ее значение определялось также по температуре, найденной из оптических измерений. Эта точка служила критерием правильности выбранного вида интерполяции. По зависимости $\alpha = f(T)$ строились все точки в интервале температур 500—1000° С.

б) Выбор режима работы электронной пушки. Перед началом измерений устанавливался оптимальный режим работы пушки подбором соответствующих потенциалов на ее электродах. Эти потенциалы выбирались из условий наибольшего тока на мишень при данном потенциале ее относительно катода и наименьшего разброса электронов по скоростям. Во время одной серии измерений выбранный режим пушки не изменялся.

в) Определение работы выхода металлов. Работа выхода определялась путем измерения контактной разности потенциалов (крп) между вольфрамом и исследуемым металлом методом смещения вольтамперных характеристик — кривых задержки [10].

На рис. 3 приведены типичные кривые задержки для чистого вольфрама, золота на вольфраме, бария на золоте и кривая, снятая после прогрева слоя бария на золоте при $T = 500°$ С в течение 10 *мин*. Крутизна получаемых характеристик $(1{,}5—1{,}9) \cdot 10^{-9}$ *а/в*. Точность определения крп оценивается в $\pm 0{,}05$ *в*.

г) Определение толщины слоя золота, напыленного на середину вольфрамовой ленты, производилось по формулам, приведенным в [13].

Специальные контрольные опыты для проверки качества работы прибора и применяемой методики дали результаты, хорошо совпадающие с данными других работ [1, 8, 12].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

а) Система золото — барий. На вольфрамовую ленту при комнатной температуре напылялся слой золота толщиной порядка 0,3 *мк* с работой выхода $\varphi = 5$ *эв*. Затем на этот слой испарялись последовательно более 50 слоев бария, работа выхода которых колебалась в среднем в пределах 2,9—3,1 *эв*. После каждого напыления бария вольфрамовая лента прогревалась до 700° С в течение 20 *мин*. Во всех случаях после прогрева работа выхода оказывалась равной $\varphi = 3{,}3$ *эв*. Среднее значение работы выхода, полученное из 67 измерений в различных приборах, составляет $\varphi_{ср} = 3{,}35 \pm 0{,}05$ *эв*.

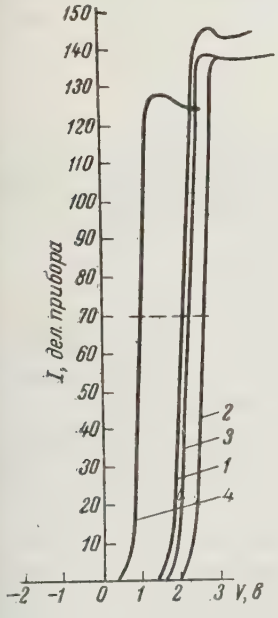


Рис. 3

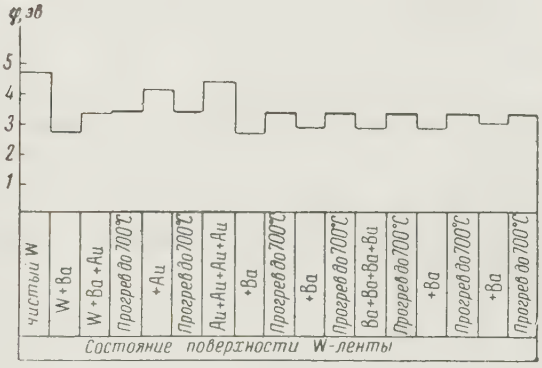


Рис. 4

Рис. 3. Типичные кривые задержки:

1 — для чистого вольфрама; *2* — для золота на вольфраме; *3* — для бария на золоте; *4* — для слоев бария на золоте, прогретых при 500° С 10 *мин*

Рис 4. Диаграмма, показывающая изменение работы выхода вольфрамовой поверхности при напылении слоев бария и золота

На диаграмме рис. 4 показано изменение работы выхода вольфрамовой поверхности при напылении на нее слоев бария и золота с последующим прогревом. Из диаграммы видно, что независимо от порядка напыления слоев Au и Ba каждый раз после прогрева работа выхода поверхности принимает строго постоянное значение $\varphi = 3{,}3$ *эв*. Увеличение времени прогрева до 2 *час* 20 *мин* не изменяет установившегося значения работы выхода. Прогрев тонкого слоя бария с работой выхода 4,25 *эв* на слое золота с $\varphi_{Au} = 5$ *эв* дает также поверхность с $\varphi_{стаб} = 3{,}3$ *эв*. При таком прогреве, следуя гипотезам работ [1,4], барий должен был частично удалиться с поверхности (диффузия, миграция) и тогда, согласно [6], работа выхода должна возрасти. Уменьшение φ до стабильного значения 3,3 *эв* можно объяснить только с точки зрения образования соединения с постоянной работой выхода.

При прогреве до более высокой температуры свойства слоя остаются неизменными до 900° С; при 950° С наблюдается небольшое уменьшение работы выхода, а начиная с 1050° С — повышение до работы выхода чистого вольфрама. При этом, по-видимому, не имеет места испарение ба-

рия с золота, но происходит испарение всего слоя сразу при температуре, близкой к температуре плавления (и возгонки) золота. Последнее обстоятельство может быть связано с тем, что подложкой слоя Au — Ba служил слой чистого золота, который и возгоняется при указанной температуре, в то время как образовавшееся соединение Au — Ba остается неразложенным. Следует отметить, что аналогично ведут себя слои бария на платинированном вольфраме [14]: при 1800—1850° С происходит испарение платины вместе с барием, но никогда не наблюдается испарение бария с платины.

Температура прогрева, °С	300	325	350	375	400	450
Время прогрева, *мин*	40	20	11	5,5	2,5	1,5

При толщине первоначального золотого слоя меньше 0,3 *мк* не наблюдалась стабилизация работы выхода поверхности Au — Ba после прогрева.

Представляет интерес выяснение зависимости времени установления стабильной работы выхода от температуры прогрева. Прогрев слоев бария одинаковой толщины, испаренных на слои золота, производился в интервале температур 300—450° С. При каждой температуре прогрева фиксировалось время, в течение которого работа выхода достигала стабильного значения 3,3 *эв*. Результаты представлены в таблице. Считая, что время процесса стабилизации может быть аппроксимировано экспоненциальной зависимостью от температуры, можно, построив график зависимости $\lg \frac{1}{t}$ от $\frac{1000}{T°K}$, определить энергию активации процесса.

Определенная из рис. 5 энергия активации оказалась равной 0,8 ± ± 0,1 *эв*. Рассчитанное из рис. 5 время, которое необходимо для стабилизации работы выхода поверхности при температуре 250° С, оказалось равным примерно 50 *час*. Эти данные позволяют оценить практический температурный порог эффективного воздействия золотых покрытий: при температуре ниже 300° С процесс стабилизации работы выхода идет настолько медленно, что на поверхности сетки может образоваться слой металлического бария, соответствующим образом понижающий работу выхода и изменяющий контактный потенциал.

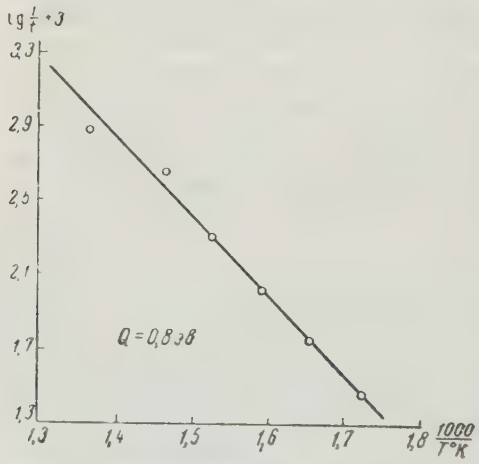


Рис. 5. Зависимость времени процесса стабилизации от температуры

В большинстве ламп с золочеными сетками последние находятся так близко от катода, что их температура выше 300° С. В тех лампах, где температура сетки ниже 300° С, применение золотых покрытий бесполезно.

Так как металлы, имеющие разные типы решеток, не образуют между собой твердых растворов [9], то барий и золото должны подчиняться этому правилу, поскольку они имеют различные решетки (решетка бария объемноцентрированная кубическая, а золота — гранецентрированная кубическая). Поэтому нам кажется, что изложенные опыты достаточно убедительно свидетельствуют в пользу предположения об образовании интер-

металлического соединения Au — Ba. Известное химическое соединение золота с барием имеет формулу $BaAu_5$ [15]. Электрические свойства его, по-видимому, не изучены.

б) Система медь — барий. Аналогичное исследование системы медь — барий показало, что напыление первых нескольких слоев бария на толстый слой меди даст после прогрева до 500° С стабильную поверхность с работой выхода $\varphi = 3{,}3$ *эв*. Напыление последующих слоев бария и их прогрев приводят к искажению формы кривых задержки, на которых появляются ступеньки. Повышение температуры прогрева до 700° С временно устраняло ступеньки на вольтамперных кривых, что позволило определить $\varphi_{стаб}$ после напыления нескольких слоев бария.

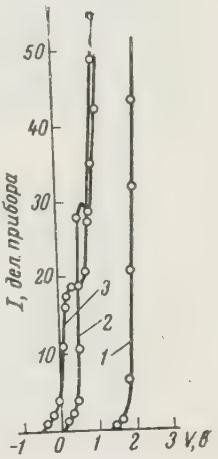


Рис. 6. Ступенчатая форма кривых задержки для слоев бария на меди:

1 — кривая для чистого вольфрама; *2* — кривая для трех слоев бария на меди, прогретых при 500° С 20 *мин*; *3* — кривая для восьми слоев бария на меди, прогретых при 700° С 20 *мин*

Среднее значение стабильной работы выхода, найденное из 11 измерений, равнялось $\varphi_{Ba-Cu} = 3{,}35 \pm 0{,}05$ *эв*. Попытка продолжить эту серию измерений снова привела к появлению ступенек на кривых задержки, на этот раз уже не исчезающих после прогрева до 700° С (рис. 6). Ступенчатую форму кривых задержки можно объяснить неоднородностью получающейся поверхности, т. е. образованием на ней пятен с различной работой выхода.

Можно показать, что из ступенчатой формы кривой задержки можно определить $\varphi_{мин}$ и $\varphi_{макс}$ такой поверхности.

Из кривых *2* и *3* рис. 6 вытекает, что $\varphi_{мин} = 2{,}6$ *эв*, а $\varphi_{макс} = 3{,}4$ *эв*. По-видимому, пятна с работой выхода $\varphi_{мин} = 2{,}6$ *эв* представляют островки чистого бария, в то время как участки поверхности с $\varphi_{макс} = 3{,}4$ *эв* естественно приписать системе барий — медь.

Таким образом, поверхность, полученная в результате прогрева бария на меди, представляет «стабилизированную» поверхность, покрытую островками чистого бария.

Полученные результаты показывают, что характер взаимодействия между медью и барием, по-видимому, такой же, как между золотом и барием, т. е. медь с барием образуют интерметаллическое соединение, имеющее вполне определенную работу выхода.

Образование островков бария на поверхности интерметаллического соединения Cu — Ba может быть связано с недостаточной скоростью диффузии бария в решетку интерметаллического соединения, по сравнению с диффузией его в случае системы Au — Ba. В связи с этим стабилизация работы выхода при помощи медных покрытий имеет ограниченное действие и для практических целей не пригодна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, 1955.
2. Н. Д. Моргулис, Успехи физ. наук, 1954, 53, 501.
3. C. Fay, Bell System Techn. J., 1947, 26, 818.
4. B. Baker, Brit. J. Appl. Phys., 1953, 4, 311.

5. И. Л. Сокольская, ЖТФ, 1957, 27, 128.
6. В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж., 1956, 1, 1; Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, 9.
7. J. Rothstein, Phys. Rev., 1946, 69, 693.
8. P. A. Anderson, Phys. Rev., 1938, 54, 753.
9. А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, 1956.
10. P. A. Anderson, Phys. Rev., 1935, 47, 958.
11. H. P. Myers, Proc. Roy. Soc. A, 1953, 215, 1122; Г. К. Зырянов, ЖТФ, 1958, 28, 2657.
12. В. М. Гаврилюк, Тр. Института физики АН УССР, 1954, 5.
13. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, ГТИ, 1944.
14. Ким Хен Бон, Диссертация, ЛГУ, 1952.
15. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА
1960 № 8

ЭМИССИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКИСИ БАРИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Т. С. Кирсанова, А. Р. Шульман, Н. И. Энговатова

Исследуются изменения эмиссионной способности тонких пленок окиси бария на вольфраме, происходящие со временем в результате прогрева при различных температурах. Эмиссионная способность таких систем зависит от начальных толщин пленок, температуры и времени прогрева. Обнаружены аномалии в ходе зависимости эмиссионной способности от температуры при температурах 1200 и 1270°К. Это дает основание предполагать, что наряду с испарением активного вещества имеют место другие процессы, связанные с миграцией частиц или изменением состава пленок. Исследована зависимость тока эмиссии от толщины пленок. Показано, что каждой температуре прогрева соответствует оптимальное покрытие, толщина которого убывает с ростом температуры. С уменьшением толщины пленок роль процессов, приводящих к росту эмиссии, уменьшается.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки окиси бария на подложках из тугоплавких металлов представляют сложные системы, изучению которых в последнее время был посвящен ряд работ [1—6]. О свойствах и состоянии таких систем обычно судят по величине работы выхода при изменении толщин пленок или термической обработке.

Методы исследования, основанные на определении работы выхода, обладая рядом несомненных достоинств, дают тем не менее неполное представление о состоянии и процессах, происходящих в указанных системах. Поэтому представляется желательным непосредственно исследовать эмиссионную способность систем, поскольку эта величина является в некоторых отношениях более чувствительным индикатором состояния систем, и тем самым дополнить картину явлений в пленках. Кроме того, изучение эмиссионной способности пленок имеет и самостоятельный интерес, ибо, в конечном счете, с практической точки зрения важна именно эмиссионная способность пленок.

Вместе с тем следует помнить, что при изучении эмиссионной способности пленок, подобно тому как это имеет место при изучении их работы выхода, получаются интегральные данные, на основе которых не представляется возможным разделить отдельные элементарные процессы (испарение, миграция, химические реакции и т. п.).

Настоящая работа посвящена изучению изменений эмиссионной способности пленок окиси бария различной толщины на вольфрамовой подложке, происходящих со временем прогрева их при различных температурах. Ранее [5, 6] были изучены изменения работы выхода (по измерениям контактного потенциала) пленок окиси бария на вольфраме и молибдене при прогреве их при различных температурах. Можно ожидать, что наблюдавшиеся в этих работах эффекты скажутся также и на эмиссионной способности.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПРИБОР

Экспериментальный прибор представлял собой диод, схематически изображенный на рис. 1. В качестве катодов использовались вольфрамовые и молибденовые ленты, которые предварительно подвергались старению

при температуре ~2000° С в течение 8 –10 *час*. Анодная система состояла из рабочей и охранных частей и могла передвигаться при помощи магнита, для чего к аноду приваривался стержень с якорем. Способ напыления пленок и метод определения толщины описаны в [5]. Измерения производились при давлении не выше $(1-2)\cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст.

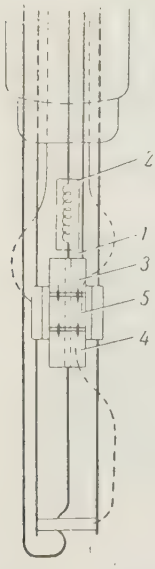


Рис. 1. Схема прибора:

1 — вольфрамовая или молибденовая лента; *2* — пружина для растяжения ленты; *3*, *4* — охранные аноды; *5* — рабочий анод

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

А. Эмиссионная способность систем. Для того чтобы установить, насколько сильно сказываются время и температура прогрева на эмиссионных свойствах пленки, было проведено подробное исследование зависимостей тока эмиссии от времени прогрева (иногда в течение 20 *час*) при различных температурах для пленок двух различных толщин на вольфрамовой подложке.

Кривые дезактивации для пленок со временем напыления 80 *мин*, что соответствует примерно толщине пленки порядка монослоя, представлены на рис. 2, для пленок несколько большей толщины — на рис. 3.

Из приведенных рисунков видно, что прогрев пленок толщины порядка монослоя приводит к снижению их эмиссии. Несколько иной вид у характеристик для более толстого покрытия. Если при температуре 970—1150° К

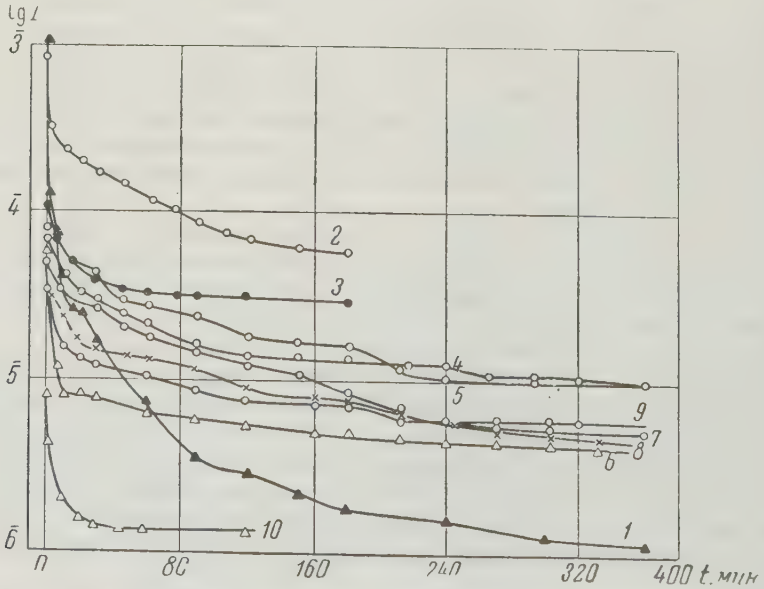


Рис. 2. Кривые дезактивации для пленок окиси бария на вольфрамовой подложке. Время напыления пленок 80 *мин*, что примерно соответствует монослою:

1 — $T_{прогр} = 1420°К$; *2* — $T_{прогр} = 1330°К$; *3* — $T_{прогр} = 1280°К$; *4* — $T_{прогр} = 1240°К$; *5* — $T_{прогр} = 1200°К$; *6* — $T_{прогр} = 1150°К$; *7* — $T_{прогр} = 1100°К$; *8* — $T_{прогр} = 1060°К$; *9* — $T_{прогр} = 1010°$ К; *10* — $T_{прогр} = 970°$ К

ок эмиссии падает вначале быстро, а затем весьма медленно, то при температурах 1420—1460°К (рис. 3) в начале прогрева наблюдается увеличение тока эмиссии. При этом видно, что время, в течение которого нарастает эмиссия, зависит от температуры прогрева. Так, при температуре 420°К это время порядка 40 *мин*, при температуре 1460°К —20 *мин*. При

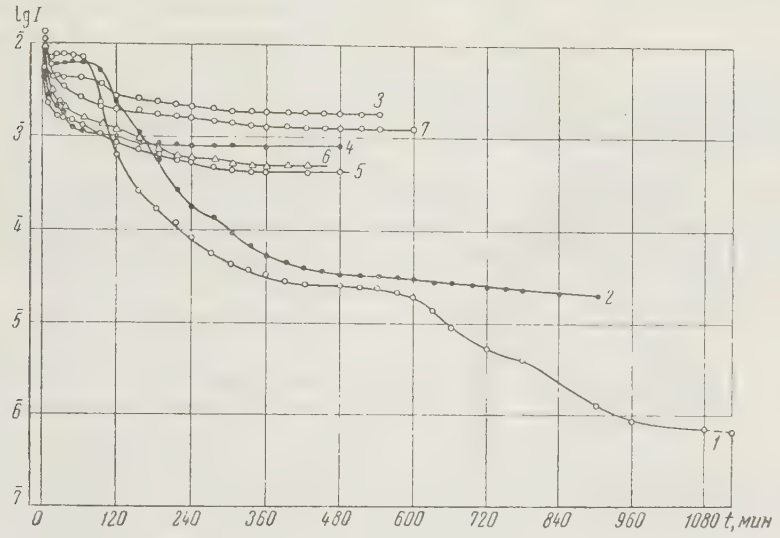


Рис. 3. Кривые дезактивации для пленок окиси бария на вольфрамовой подложке. Время напыления пленок 120 *мин*:

1 — $T_{прогр}$ = 1460°К; 2 — $T_{прогр}$ = 1420°К; 3 — $T_{прогр}$ = 1200°К; 4 — $T_{прогр}$ = 1150°К; 5 — $T_{прогр}$ = 1100°К; 6 — $T_{прогр}$ = 1060°К; 7 — $T_{прогр}$ = 970°К

емпературе 1200°К кривая дезактивации по своему виду является переходной от одного типа кривых к другому. В самом начале наблюдается небольшой спад, который сменяется ростом эмиссии, а затем ток эмиссии медленно спадает в течение всего времени прогрева пленки.

Для того чтобы можно было судить об изменении эмиссионной способности пленки (т. е. об эффективности катода) со временем прогрева при различных температурах, надо исключить из рассмотрения изменения тока, вызванные температурным ходом эмиссии. Это можно осуществить, если выдерживать пленки при определенных температурах в течение заданного времени, а измерения тока производить при более низкой фиксированной для всех пленок температуре. В настоящей работе за меру эмиссионной способности исследованных систем выбран ток термоэмиссии системы при 970°К. Величина тока термоэмиссии определялась для пленок толщины порядка монослоя (рис. 2) через 1, 10, 20, 30, 60, 120 и 180 *мин* прогрева. После прогрева пленки в течение 60 *мин* при температуре 1420°К измерять ток эмиссии при температуре 970°К непосредственно не удалось, и значения lg I были получены экстраполяцией прямых Ричардсона к температуре 970°К.

На рис. 4 приведены кривые, характеризующие эмиссионную способность пленок в зависимости от температуры прогрева. Кривые различаются временем, в течение которого пленка выдерживалась при указанных температурах прогрева. Из рисунка видно, что в температурном интервале от 970 до 1150°К при всех применявшихся временах прогрева с увеличением температуры имеет место уменьшение эмиссионной способности. Это представляется совершенно естественным результатом, если исходить из представления об испарении активного вещества. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к росту эмиссионной способности. При температуре 1200°К кривая проходит через максимум, отмечая наивыгод-

нейшее с точки зрения эмиссии состояние пленки. При температуре 1330°К наблюдается вновь небольшое повышение эмиссионной способности. Наконец, при дальнейшем повышении температуры (выше 1350°С) эмиссионная способность резко снижается.

По мере увеличения времени прогрева при температурах 970—1150° К эмиссионная способность понижается, кривая опускается вниз. Максимум при температуре 1200°К также понижается и совсем сглаживается после 180 *мин* прогрева. Максимум эмиссионной способности при температуре 1330° К несколько возрастает со временем прогрева и сдвигается в сторону меньших температур прогрева (к 1280° К). При больших временах прогрева вся кривая сглаживается.

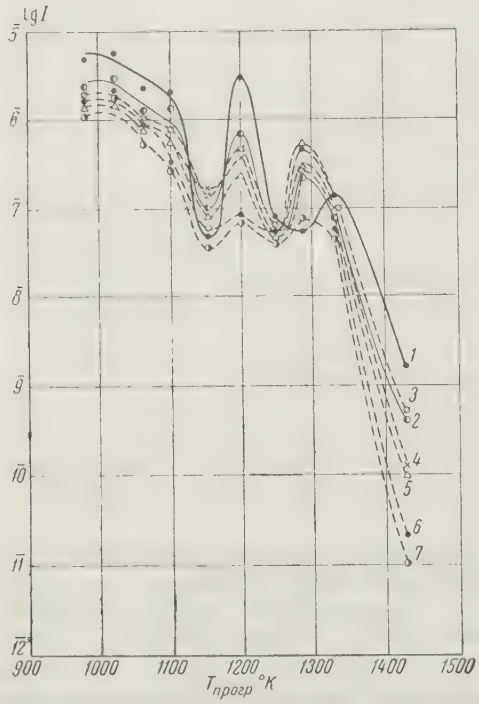


Рис. 4. Зависимость эмиссионной способности пленок окиси бария на вольфрамовой подложке от температуры и времени прогрева. Время напыления 80 *мин*:

1 — через 1 *мин* прогрева; *2* — через 10 *мин* прогрева; *3* — через 20 *мин* прогрева; *4* — через 30 *мин* прогрева; *5* — через 60 *мин* прогрева; *6* — через 120 *мин* прогрева; *7*—через 180 *мин* прогрева

Таким образом, даже в том случае, когда на кривых дезактивации (рис. 2) не наблюдается аномалий, отчетливо проявляющихся на кривых для пленок несколько большей толщины (рис. 3), измерение эмиссионной способности выявляет более сложную, чем в случае металлических пленок, зависимость от температуры прогрева. При этом гипотеза об испарении активного вещества оказывается недостаточной для объяснения изменений эмиссионной способности систем с ростом температуры.

Б. Токи эмиссии при различных толщинах пленок. Выше приведены данные, относящиеся к эмиссионной способности пленок толщины около и более одного монослоя. Для того чтобы выяснить вопрос о влиянии толщины пленки на характер изменения тока эмиссии со временем, были более подробно исследованы начальные участки кривых дезактивации при различных толщинах и температурах прогрева пленок. Измерения производились для пленок окиси бария на молибденовой подложке. При этом одновременно производилось определение работы выхода системы в различные моменты времени методом прямых Ричардсона. Следует заметить, что в отдельных случаях, особенно в первые минуты прогрева пленки, на прямых Ричардсона наблюдались изломы. При наличии излома работа выхода в области более низких температур была выше, чем в области более высоких температур.

На рис. 5 и 6 приведены две серии кривых дезактивации системы BaO — Mo, снятых при 1500 и 1050°К, для пленок различных толщин, изменяющихся от 0,4 до 4,5 монослоя в одном случае и от 0,7 до 14 слоев — в другом. Измеренные значения работ выхода и интервалы времени, в течение которых производились измерения работ выхода, приведены непосредственно на кривых рис. 5 и 6.

При прогревах пленки при высоких температурах (рис. 5) получаются кривые, для которых характерен быстрый начальный спад тока эмиссии. Затем в течение времени измерений эмиссия меняется весьма медленно

Таблица 1

Значение работы выхода и тока эмиссии после прогрева в течение 40—80 *мин* для пленок различной толщины, прогретых при температуре 1500° К

$t_{нап}$, *мин* (Θ)	*I*, *a*	φ, *эв*	*A*, *a см*$^{-2}$ *град*$^{-2}$	$t_{нап}$, *мин* (Θ)	*I*, *a*	φ, *эв*	*A*, *a см*$^{-2}$ *град*$^{-2}$
15 (0,4)	$8\cdot10^{-8}$	3	$6\cdot10^{-3}$	60 (1,8)	$1,4\cdot10^{-7}$	3	$4\cdot10^{-3}$
25 (0,7)	$1,1\cdot10^{-7}$	3,3	$9\cdot10^{-3}$	90 (2,7)	$1,9\cdot10^{-7}$	3	$5,1\cdot10^{-3}$
30 (0,9)	$1,25\cdot10^{-7}$	3,3	$1,2\cdot10^{-2}$	120 (3,6)	$2,8\cdot10^{-7}$	3	$(5—8)\cdot10^{-3}$
45 (1,3)	$4,8\cdot10^{-7}$	3—3,2	$1,1\cdot10^{-1}$	150 (4,5)	$2,2\cdot10^{-7}$	3,1—4	$8,7\cdot10^{-1}$

При изменении тока эмиссии имеет место изменение ричардсоновской работы выхода, причем основное изменение работы выхода происходит малые начальные времена. Через 40—80 *мин* прогрева работа выхода для

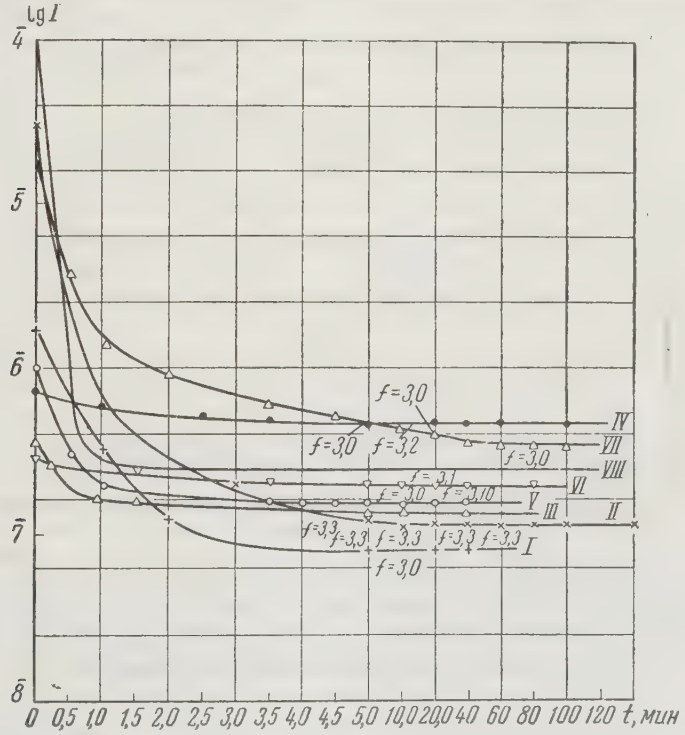


Рис. 5. Кривые дезактивации для пленок окиси бария на молибденовой подложке. Температура прогрева 1500°К:

I — степень покрытия 0,4 монослоя, $t_{нап}$ = 15 *мин*; *II* — степень покрытия 0,7 монослоя, $t_{нап}$ = 25 *мин*; *III* — степень покрытия 0,9 монослоя, $t_{нап}$ = 30 *мин*; *IV* — степень покрытия 1,3 монослоя, $t_{нап}$ = 45 *мин*; *V* — степень покрытия 1,8 монослоя, $t_{нап}$ = 60 *мин*; *VI* — степень покрытия 2,7 монослоя, $t_{нап}$ = 90 *мин*; *VII* — степень покрытия 3,6 монослоя; $t_{нап}$ = 120 *мин*; *VIII* — степень покрытия 4,5 монослоя, $t_{нап}$ = 150 *мин*

ленок всех толщин примерно одинакова и равна 3—3,3 *эв*. Однако величина тока эмиссии в этот промежуток времени зависит от начальной толщины пленки, что иллюстрируется табл. 1. Максимальная эмиссия наблюдается при толщине порядка 1,3 монослоя.

Прогрев в течение 4 *час* пленки, толщина которой соответствовала 150-*мин* напылению, приводит к полному ее испарению. Работа выхода и постоянная Ричардсона после прогрева соответствовали почти чистому молибдену (φ = 4 *эв*, *A* = 16 *a см*$^{-2}$ *град*$^{-2}$).

В случае более низкой температуры прогрева наблюдается другая картина (рис. 6). Спад тока проходит значительно медленнее и ток эмиссии на несколько порядков выше, чем в случае высоких температур прогрева. При толщинах, больших 1,2 монослоя, кривые дезактивации, как правило, проходят через максимум. Интересно отметить, что характер

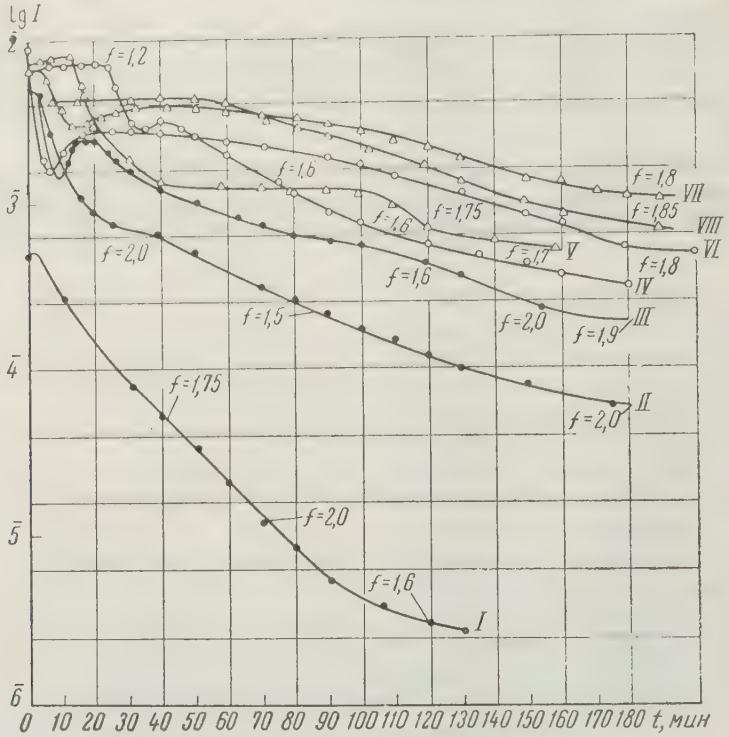


Рис. 6. Кривые дезактивации для пленок окиси бария на молибденовой подложке. Температура прогрева 1050°К:

I — степень покрытия 0,7 монослоя, $t_{нап}$ = 3 *мин*; *II* — степень покрытия 1,2 монослоя, $t_{нап}$=5 *мин*; *III*—степень покрытия 2,4 монослоя, $t_{нап}$=10 *мин*; *IV* — степень покрытия 3,6 монослоя, $t_{нап}$ = 15 *мин*; *V* — степень покрытия 4,8 монослоя, $t_{нап}$ = 20 *мин*; *VI* — степень покрытия 8,4 монослоя, $t_{нап}$ =35 *мин*; *VII* — степень покрытия 10,8 монослоя, $t_{нап}$ = 45 *мин*; *VIII* — степень покрытия 14,4 монослоя, $t_{нап}$ = 60 *мин*

кривой, соответствующей меньшему покрытию, повторяется для кривой, соответствующей большим покрытиям, спустя некоторый период времени.

Значение работы выхода, определенное методом прямых Ричардсона 90—180 *мин* прогрева, для пленок различных толщин изменяется незначительно (1,6—1,8 *эв*). Данные по эмиссии, работе выхода и постоянная *A* приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения работы выхода и тока эмиссии после прогрева в течение 90—180 *мин* для пленок различной толщины, прогретых при температуре 1050°К

$t_{нап}$, *мин*(Θ)	*I*, *a*	φ, *эв*	*A*, *a см*$^{-2}$*град*$^{-2}$	$t_{нап}$, *мин*(Θ)	*I*, *a*	φ, *эв*	*A*, *a см*$^{-2}$*град*$^{-2}$
3 (0,7)	$3\cdot10^{-6}$	1,6	$1,6\cdot10^{-3}$	20 (4,8)	$6\cdot10^{-4}$	1,75	3,8
5 (1,2)	$6\cdot10^{-5}$	1,5	$2,1\cdot10^{-2}$	35 (8,4)	$8\cdot10^{-4}$	1,8	9,5
10 (2,4)	$2\cdot10^{-4}$	1,6	$1,7\cdot10^{-1}$	45 (10,8)	$9\cdot10^{-4}$	1,8	16
15 (3,6)	$3\cdot10^{-4}$	1,6	$5,2\cdot10^{-1}$	60 (14,4	$1\cdot10^{-3}$	1,85	14,5

Из сопоставления данных рис. 2, 3, 5 и 6 видно, что изменения эмиссии у пленок различных толщин протекают по-разному. Для пленок толщины более монослоя характерно наличие особенностей (максимумов или плато) на кривых дезактивации (кривые рис. 5 не противоречат этому факту; видно, что они схожи с начальными участками кривых рис. 3). В отличие от этого кривые дезактивации у пленок, толщина которых меньше монослоя, монотонно спадают.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Результаты настоящей работы показывают, что эмиссионная способность исследованных систем существенно зависит от температуры и времени тепловой обработки пленок. Естественно связать уменьшение эмиссионной способности и уменьшение тока со временем с процессом испарения активного вещества с металлической подложки. Однако при определенных температурах эмиссионная способность имеет оптимальное значение. Это означает, что изменение состояния пленки не может быть связано только с испарением активного вещества, поскольку, как было показано в [3, 5, 6], изменение работы выхода с толщиной происходит монотонно.

Ранее [5, 6] при изучении изменений работы выхода тонких пленок окиси бария на вольфраме и молибдене нами было отмечено, что для объяснения процесса дезактивации таких систем необходимо предположить, что имеют место несколько (по крайней мере два) процессов. Полученные в настоящей работе данные подтверждают это положение.

2. Наблюдаемое на кривых зависимостей тока эмиссии от времени прогрева повышение тока эмиссии (или его практическое постоянство в течение некоторого времени) напоминает обычную характеристику активировки оксидного катода. Как известно, активировка оксидного катода связывается с появлением избыточного бария. Поэтому, по аналогии, можно предположить, что и в нашем случае при температурах порядка 1200—1400° К начинаются процессы, обеспечивающие появление свободного бария. В подтверждение такой точки зрения можно сослаться на работу [7] по исследованию взаимодействия окиси бария с вольфрамом, в которой указывается, что образование вольфраматов становится заметным при 1000° С.

3. Однако это не единственное предположение, которое может быть высказано для объяснения наблюдаемой сложной картины. Исследование зависимости тока эмиссии от толщины покрытия показывает, что при каждой температуре прогрева существует оптимальное покрытие, толщина которого убывает с ростом температуры прогрева. Вместе с тем значения ричардсоновских работ выхода практически не зависят от начальной толщины пленок. Основываясь на этом, можно полагать, что за рост эмиссии ответственно прежде всего не уменьшение работы выхода, а изменение площади эмиттирующих центров, при малых толщинах непосредственно связанное с толщиной покрытия. Если основная доля эмиттированного тока приходится на участки с меньшей работой выхода, то с ростом толщины покрытия растет эффективная площадь, участвующая в эмиссии, а следовательно, растет и величина эмиссии. При этом работа выхода, определенная из прямых Ричардсона, может оставаться неизменной.

В работе П. Н. Рассела и А. С. Эйзенштейна [1] показано, что прогрев аморфной пленки, напыленной на никелевую мишень при температуре ниже 450° К, приводит к образованию кристаллов с размерами порядка 100 Å, если температура прогрева 800—1050° К. Прогрев при более высокой температуре приводит к переводу пленки снова в амофное состояние, причем эмиссионная способность пленки падает. Вероятно, и в нашем случае наблюдается переход из одного состояния пленки в другое, что также связано с изменениями величины тока эмиссии. Возможно также,

что при прогреве пленок имеют место процессы, указанные Нергаардом [8]. С этой точки зрения легко объяснить полученные нами результаты.

4. В хорошем соответствии с представлениями о миграции частиц по поверхности, приводящей к изменению структуры пленок при их прогреве, находятся данные о различии вида кривых у пленок различных толщин.

Как уже указывалось ранее [5, 6], аномальный ход кривых дезактивации наиболее отчетливо выражен у пленок толщины более монослоя. Это же имеет место и в настоящей работе. С уменьшением толщины пленок роль процессов, приводящих к росту эмиссии, уменьшается. Возможно, что процесс испарения будет превалирующим в случае наиболее тонких пленок, когда прогрев производится при высоких температурах. Однако, как показали опыты по определению эмиссионной способности, даже в случае монотонного спада кривых у пленок толщины около монослоя, результат прогрева пленок не может быть сведен только к испарению активного вещества.

В измерениях принимал участие дипломант В. И. Зарудный, за что авторы выражают ему благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Рассел, А. С. Эйзенштейн, Сб. Эффективные термокатоды, ГЭИ, 1958.
2. В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж., 1956, 1, 73.
3. Ю. С. Ведула, В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж., 1958, 3, 5.
4. С. Нарита, Сб. Эффективные термокатоды, ГЭИ, 1958.
5. А. Р. Шульман, Т. С. Кирсанова, В. К. Павлов, Радиотехника и электроника, 1960, 5, 5, 840.
6. Т. С. Кирсанова, И. Е. Сахаров, Радиотехника и электроника, 1960, 5, 9.
7. R. C. Hughes, P. P. Coppola, V. R. Evans, J. Appl. Phys., 1952, 23, 6, 635.
8. L. S. Nergaard, RCA. Rev., 1957, 18, 4, 486.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21 XII 1959

НЕКОТОРЫЕ ЭМИССИОННЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ВОЛЬФРАМ — КИСЛОРОД — БАРИЙ

Б. Ч. Дюбуа, Б. Н. Попов

Изучена термоэлектронная эмиссия вольфрама, помещенного в постоянный поток бария и кислорода. Плотность тока термоэлектронной эмиссии вольфрамового катода монотонно возрастает со временем экспозиции в потоке бария при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. С увеличением давления кислорода монотонный ход кривых активирования нарушается появлением экстремальных значений тока эмиссии. Изучена зависимость коэффициента аккомодации кислорода на вольфраме от температуры.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время пленочные катоды получили широкое распространение. Они были созданы на основе работ с моноатомными слоями различных веществ, нанесенных на тугоплавкие подложки. После создания реальных катодов изучение механизма их работы проводилось на пленочных системах, которые считаются упрощенными аналогами реальных катодов.

Подобные исследования могут позволить отыскать такие комбинации адсорбентов и адсорбатов, которые будут меньше подвержены действию остаточных газов, нежели существующие.

Настоящая работа является попыткой провести исследование поведения систем W—O, W—Ba, W—O—Ba в области давлений кислорода от 10^{-9} до 10^{-5} *мм* рт. ст.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изучения эмиссионных свойств системы W—O применялся диод (рис. 1) со свободно висящим катодом *1* и двумя молибденовыми анодами — рабочим *2* и охранным *3*. Такая конструкция катода позволяла прогревать его до 3000° K. При изучении систем W—Ba и W—O—Ba рабочий анод заменялся спиралью из железной трубки диаметром 0,8 *мм*, заполненной барием (геттер Феба), которая служила одновременно как анодом, так и источником бария. Диод откачивался на установке с оловянным затвором, который давал возможность отделять экспериментальную лампу от насосов. После запайки затвора отделенная вместе с лампой часть установки откачивалась ионизационными манометрами до давления остаточных газов $(2—3) \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. [1].

Получение кислорода в вакуумной системе могло быть осуществлено двумя способами. Для введения кислорода при закрытом оловянном затворе использовалось термическое разложение окиси меди, помещенной в никелевую трубку. Напуск кислорода от давлений 10^{-7} *мм* рт. ст. и выше производился при открытом затворе при помощи дозирующего крана. В этом случае кислород получался термическим разложением $KMnO_4$. Разницы в результатах экспериментов, проведенных с кислородом, полученным из разных источников, при давлениях выше 10^{-6} *мм* рт. ст., не наблюдалось. Все конденсирующиеся примеси вымораживались в ловушке с жидким азотом.

С целью уменьшения возможности образования во время опытов углекислоты в результате реакции кислорода с карбидом вольфрама, который почти всегда присутствует на поверхности вольфрама [2], все вольфрамовые детали предварительно прокаливались в кислороде (при давлении 10^{-6} *мм* рт. ст.) при 2500° К в течение 50 *час*.

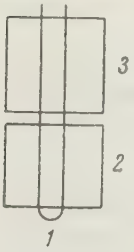


Рис. 1. Схема экспериментального диода для изучения термоэлектронных и адсорбционных свойств системы:
1 — катод; *2* — рабочий анод; *3* — охранный анод

Работа выхода исследуемой поверхности определялась методом полного тока ($A = 120$ *асм*$^{-2}$ *град*$^{-2}$). Работа выхода и температурный коэффициент работы выхода для чистого вольфрама оказались равными соответственно 4,5 *эв* (1300° К) и $12{,}5 \cdot 10^{-5}$ *эв град*$^{-1}$ (1300—2800° К). Эти данные показывают удовлетворительность принятой методики.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

а) Адсорбция кислорода на вольфраме. На рис. 2 представлена зависимость плотности тока термоэлектронной эмиссии вольфрама от температуры при различных давлениях кислорода. Из этого рисунка следует, что при температурах, бóльших 2900° К, в изучаемой

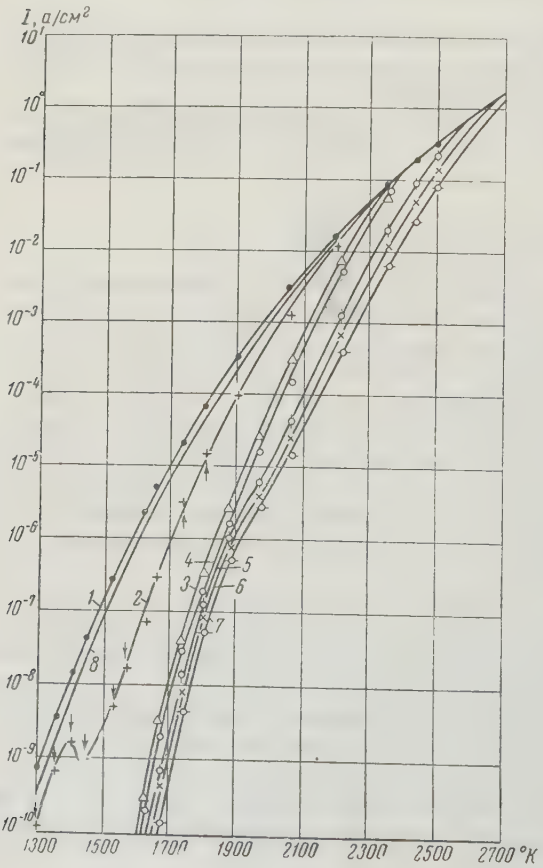


Рис. 2

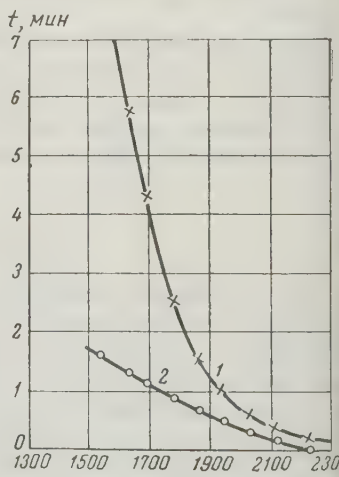


Рис. 3

Рис. 2. Влияние кислорода на термоэлектронную эмиссию вольфрама. Давление кислорода в *мм* рт. ст.:
1 — $5 \cdot 10^{-9}$; *2* — $8 \cdot 10^{-8}$; *3* — $5 \cdot 10^{-7}$; *4* — $1 \cdot 10^{-6}$; *5* — $5 \cdot 10^{-6}$; *6* — $1 \cdot 10^{-5}$; *7* — $5 \cdot 10^{-5}$; *8* — по Лэнгмюру [13]

Рис. 3. Время установления стабильного тока термоэлектронной эмиссии вольфрамового катода при мгновенном уменьшении температуры от 2900°К до более низкой в атмосфере кислорода:
1 — $5 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст.; *2* — $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

области давлений поверхность вольфрама не содержит адсорбированного кислорода. Поэтому для изучения кинетики адсорбции кислорода ток накала катода мгновенно уменьшался от величины, соответствующей температуре 2900° K, до более низкой. В данных экспериментах стабилизация температуры катода при таком уменьшении происходила за 2—3 *сек*. Поэтому время установления эмиссии при изменении температуры определяется только временем образования равновесного покрытия.

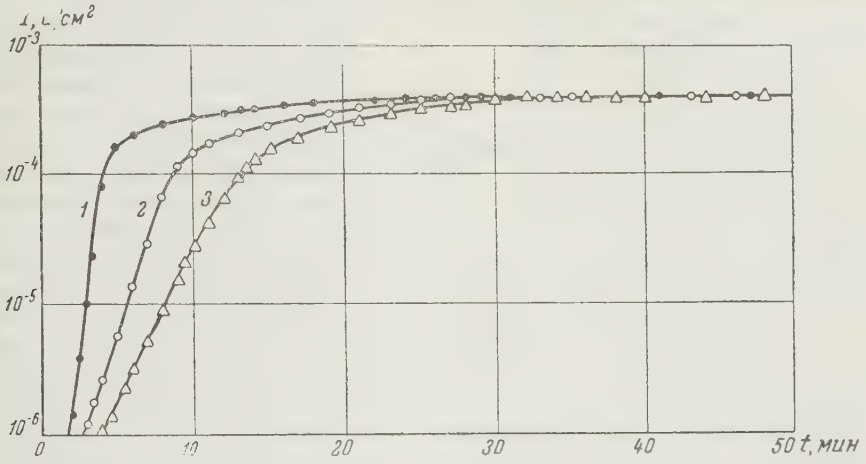


Рис. 4. Изменение термоэлектронной эмиссии вольфрама со временем напыления бария с различной скоростью (кривые *1*, *2*, *3* — различные давления паров бария). Давление остаточных газов $P = 5 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст., $T = 1150°$ K

На рис. 3 представлена зависимость времени установления равновесного покрытия от температуры для двух давлений кислорода.

При малом увеличении температуры катода (на 50—60° K) при всех давлениях кислорода эмиссия практически мгновенно следовала за изменением температуры катода, за исключением случаев, когда давление равнялось $8 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст., что и отмечается на рис. 2 (кривая *2*), где направление изменения эмиссии со временем указано стрелками.

б) Адсорбция бария и кислорода на вольфраме. Плотность тока термоэлектронной эмиссии вольфрамового катода монотонно возрастает со временем выдержки в потоке бария при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. (рис. 4). Установившееся значение тока эмиссии не зависит от плотности потока (кривые *1*, *2* и *3*) и соответствует работе выхода чистого бария (2,6 *эв*).

С увеличением давления кислорода монотонный ход кривых активации нарушается, появляются экстремальные значения тока эмиссии (рис. 5). При уменьшении температуры источника бария расстояние между максимумами увеличивается, а наклон кривых уменьшается. Если поддерживать постоянными давление кислорода и температуру источника бария, то форма кривой активации зависит от температуры катода и времени, прошедшего между прокалкой катода и началом подачи бария.

На рис. 6 представлена зависимость термоэлектронной эмиссии вольфрама от температуры при различных давлениях кислорода в постоянном потоке бария. Смещение кривых при температурах ниже 1200° K носит систематический характер и при заданном потоке бария зависит только от давления кислорода. Выше 2200° K кривые при различных давлениях кислорода совпадают с точностью 2%.

На рис. 7 изображен процесс изменения тока эмиссии вольфрамового катода, находящегося в постоянном потоке бария, при увеличении давления кислорода. Напуск кислорода приводит к первоначальному увеличе-

нию эмиссии, которая затем убывает (область 1). Откачка кислорода сопровождается возрастанием эмиссии до уровня, большего чем до напуска кислорода (область 2). Характерный вид кривых, изображенных на рис. 7, наблюдался во всем диапазоне изучаемых температур от 1000 до 1750° К.

Для более четкого выявления кинетики взаимодействия бария с кислородом проведены эксперименты, в которых подача бария и кислорода разделена во времени. Для этого в момент времени $t = 0$ (рис. 8) выключался источник бария и производился напуск кислорода. Температура вольфрама выбиралась такой, чтобы исключить испарение бария. После того как эмиссия достигала максимального значения (область *1*), доступ кислорода прекращался — эмиссия со временем уменьшалась (область *2*). После вторичного напуска кислорода эмиссия вновь возрастала (область *3*). Если же

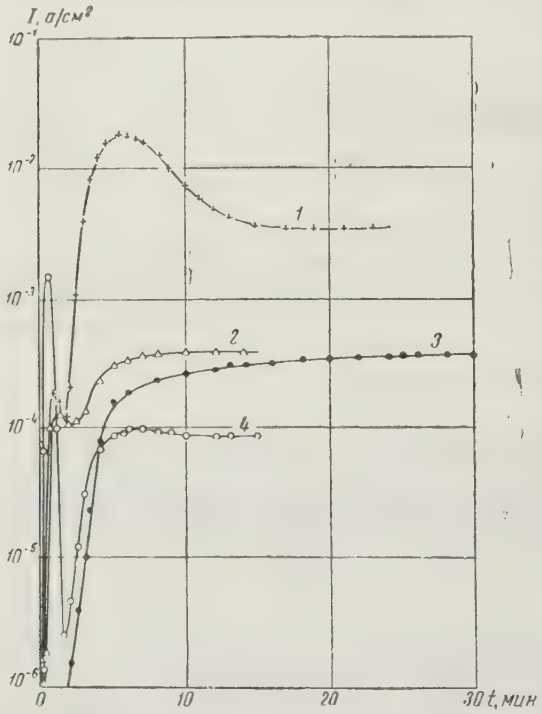


Рис. 5. Влияние кислорода на форму кривой активации вольфрама барием. Давление кислорода в *мм* рт. ст.:
1—$5 \cdot 10^{-7}$; *2*—$5 \cdot 10^{-8}$; *3*—$5 \cdot 10^{-9}$; *4*—$1 \cdot 10^{-9}$. $T = 1150°$ К

время выдержки в кислороде превышало время, необходимое для получения максимальной эмиссии, то новый напуск кислорода вызывал резкое уменьшение эмиссии (область *5*), а откачка кислорода лишь немного ее увеличивала.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

А. При анализе экспериментальных результатов вводились два допущения: работа выхода системы W—O однозначно определяет состояние поверхности и линейно зависит от концентрации адатомов кислорода в пределах монослоя. Работа выхода монослоя принималась равной 6,3 *эв* [3], а концентрация кислорода при этом 10^{15} *атсм*$^{-2}$.

На основании этих предположений и соотношений, изображенных на рис. 2, построены кривые изменения равновесного давления кислорода с температурой при постоянной степени заполнения поверхности вольфрама кислородом (изостеры адсорбции, рис. 9). Под степенью заполнения поверхности кислородом f понимается отношение работы выхода с данной концентрацией кислорода к работе выхода монослоя.

Для объяснения характерных особенностей изостер адсорбции предполагалось, что в области исследуемых давлений и температур при $f \leqslant 0{,}4$ процесс хемисорбции кислорода можно представить уравнением реакции

$$\langle W \rangle + \tfrac{1}{2}(O_2) \rightarrow \langle WO \rangle.$$

С увеличением степени заполнения $f \geqslant 0{,}5$ увеличивается вероятность

перехода хемисорбированного кислорода в окисел с преобладающим количеством WO_3 [4]:

$$\langle WO\rangle + O_2 \rightarrow \langle WO_3\rangle. \qquad (1)$$

Однако с повышением температуры происходит интенсивное испарение WO_3 с частичным его разложением, что и проявляется в изломе изостер адсорбции при 1900° К.

В пользу такого представления о механизме взаимодействия кислорода с вольфрамом могут служить изостеры адсорбции, построенные в координатах $\lg P$ и $10^3/T$ (рис. 10), при этом мы исключаем область немонотонного хода изостер, а изостеру для $f=0{,}9$ получаем экстраполяцией зависимости работы выхода вольфрама от температуры при различных давлениях кислорода. С увеличением

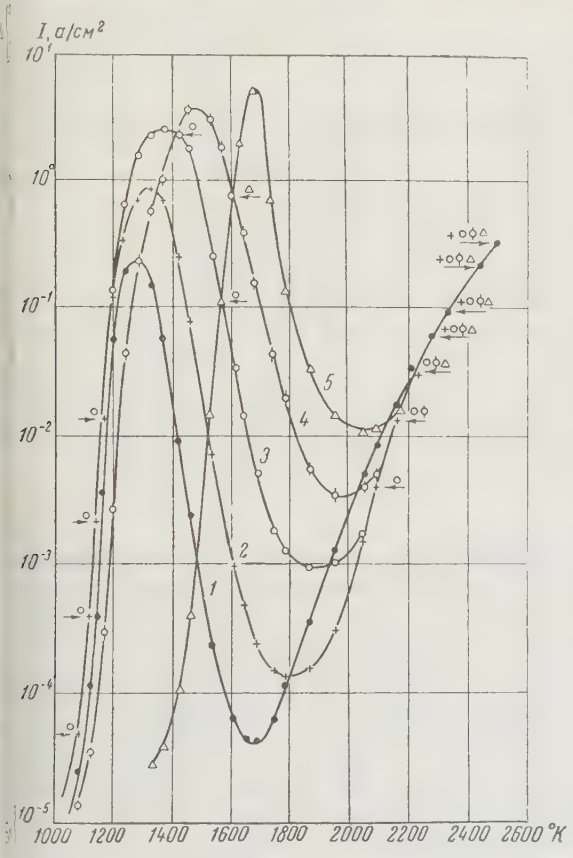


Рис. 6

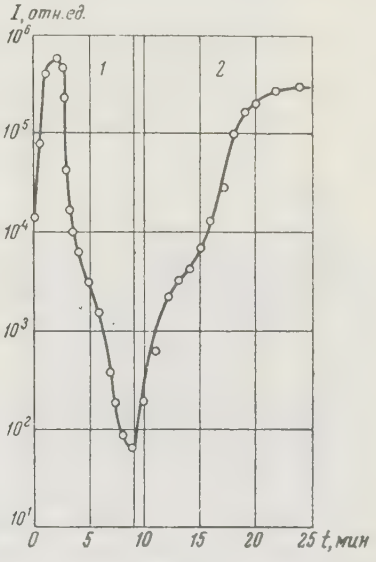


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость термоэлектронной эмиссии вольфрама от температуры при различных давлениях кислорода в постоянном потоке бария. Давление кислорода в *мм* рт. ст.:

1—$5\cdot10^{-8}$; *2*—$1\cdot10^{-7}$; *3*—$5\cdot10^{-7}$; *4*—$1\cdot10^{-6}$; *5*—$2\cdot10^{-6}$

Рис. 7. Влияние кислорода на термоэлектронную эмиссию вольфрама, помещенного в постоянный поток бария:

1 — $P_{O_2}=2\cdot10^{-6}$ *мм* рт. ст.; *2* — $P_{O_2}=2\cdot10^{-7}$ *мм* рт. ст. $T=1390°$ К

степени заполнения равновесные давления кислорода приближаются к величинам давлений, рассчитанным по реакции (1). Для сравнения на этом же рисунке приведены результаты расчетов давления кислорода для реакции

$$\langle W\rangle + \frac{3}{2}(O_2) \rightarrow \langle WO_3\rangle,$$

по которой обычно идет процесс образования вольфрамового ангидрида путем сжигания вольфрама в кислороде [5].

Результаты экспериментов, представленные на рис. 3, позволили найти зависимость коэффициента конденсации кислорода от температуры в предположении его независимости от концентрации (рис. 11). Увеличение коэффициента конденсации с температурой является следствием активированной адсорбции кислорода [6]. Однако при заданном давлении с увеличением температуры увеличивается скорость испарения продуктов реакции, что приводит к уменьшению коэффициента конденсации (рис. 11, кривая *1*).

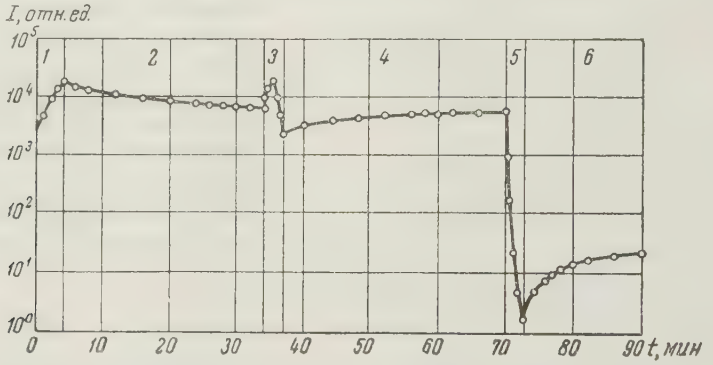


Рис. 8. Влияние кислорода на термоэлектронную эмиссию пленки бария, адсорбированной на вольфраме:
1, 3, 5 — $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.; *2, 4, 6* — $2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. $T = 1020°$ К

Б. Система W — O — Ba является трехкомпонентной, а следовательно число возможных в ней реакций значительно больше, чем в системе W — O. Из-за недостатка экспериментального материала объяснение поведения системы W — O — Ba встречает ряд затруднений.

На кривых активации вольфрама барием наблюдаются две области с различной скоростью измерения термоэлектронной эмиссии. В первой области в соответствии с представлением Лэнгмюра [7] адсорбция имеет дипольный характер, так как логарифм тока изменяется линейно с увеличением степени заполнения поверхности барием. Вторая область медленного изменения эмиссии, возможно, обусловливается уменьшением коэффициента конденсации бария или изменением эффективного дипольного момента адатомов.

При промежуточных концентрациях не обнаруживается минимум величины работы выхода, вместо которого происходит плавный переход от значения работы выхода вольфрама к значению работы выхода бария. Следует заметить, что в последнее время в литературе кривая Беккера полностью не приводится [8, 9], а имеющиеся экспериментальные точки не указывают на появление минимума. В работах [10, 11] было показано, что глубина минимума уменьшается при уменьшении загрязненности вольфрама.

Присутствие кислорода, по-видимому, с двух сторон влияет на форму кривой активации. Во-первых, адсорбированный кислород, уменьшая подвижность атомов бария на поверхности вольфрама [12], приводит к уменьшению вероятности агломерации адсорбированной пленки; во-вторых, взаимодействие кислорода с барием и вольфрамом может привести к образованию их окислов. Эти окислы могут также взаимодействовать между собой, образуя соединения типа вольфраматов.

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 8 (область *1*), показывают, что первая стадия адсорбции кислорода на вольфраме, содержащем адсорбированный барий, является обратимой и, видимо, харак-

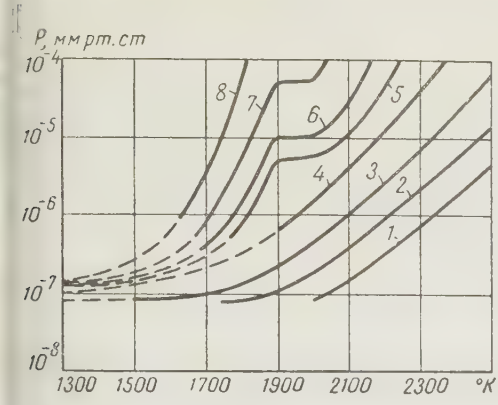


Рис. 9

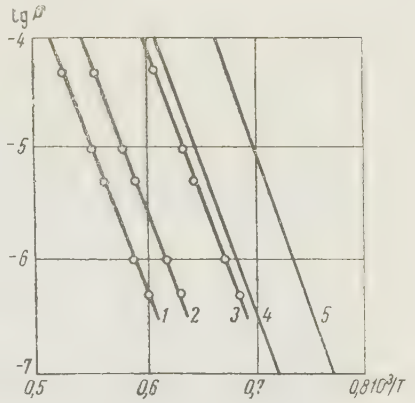


Рис. 10

Рис. 9. Изостеры адсорбции кислорода на вольфраме:

1 — $f = 0{,}10$; 2 — $f = 0{,}20$; 3 — $f = 0{,}30$; 4 — $f = 0{,}40$; 5 — $f = 0{,}50$; 6 — $f = 0{,}54$; 7 — $f = 0{,}60$; 8 — $f = 0{,}70$

Рис. 10. Изостеры адсорбции кислорода на вольфраме:

1 — $f = 0{,}6$; 2 — $f = 0{,}7$; 3 — $f = 0{,}9$; 4 — $\langle WO\rangle + O_2 \rightarrow \langle WO_3\rangle$; 5 — $\langle W\rangle + 1\frac{1}{2}(O_2) \rightarrow \langle WO_3\rangle$

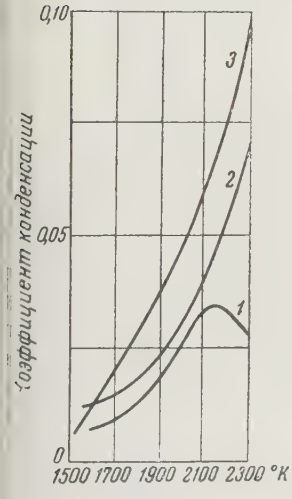


Рис. 11

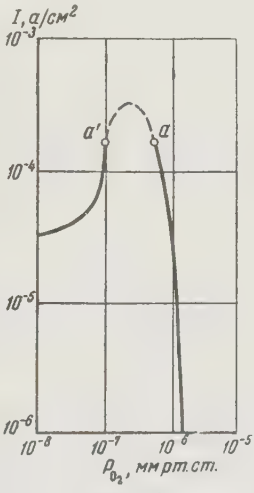


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость коэффициента конденсации кислорода от температуры:

1 — $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; 2 — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; 3 — по Лэнгмюру [14]

Рис. 12. Зависимость термоэлектронной эмиссии вольфрама от давления кислорода при постоянном потоке бария. $T = 1100°K$

ерizуется силами физической природы. Вторая стадия адсорбции кисло-ода (область 5) характеризуется резким уменьшением эмиссии и образо-анием прочных химических связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании показано, что при давлении остаточных га-ов $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. происходит монотонное увеличение термоэлектрон-ой эмиссии вольфрама с увеличением степени заполнения его поверхно-ти барием. Появление экстремальных значений токов эмиссии на кривой ктивации связано с присутствием кислорода. Поэтому применение метода змерения давления паров бария, основанного на определении времени остижения оптимальной эмиссии вольфрама (кривые Беккера), нуждается дополнительном анализе, так как появление оптимальной величины тока миссии может обусловливаться или загрязнением поверхности вольфрама

остаточными газами, или присутствием в исследуемом потоке как бария, так и окиси бария.

Выводы, сделанные относительно взаимодействия бария с кислородом на поверхности вольфрама, в известной мере могут быть полезными при рассмотрении механизма отравления катодов в электровакуумных приборах. На рис. 12 представлена зависимость термоэлектронной эмиссии вольфрама от давления кислорода при постоянном потоке бария. Из этого рисунка следует, что при давлении кислорода $(5—6) \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. (точка *a*) термоэлектронная эмиссия системы W — O — Ba является неустойчивой. Незначительное увеличение давления кислорода приводит к резкому уменьшению тока эмиссии. Стабильность тока эмиссии увеличивается с переходом в точку a'.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Л. И. Дмитриевой за помощь, оказанную в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. I. Alpert, J. Appl. Phys., 1953, **24**, 860.
2. G. F. Crable, N. F. Kerr, Analitical Chemystry, 1957, **29**, 1281.
3. R. C. L. Rosworth, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A, 1937, **162**, 1.
4. Катализ. Электронные явления, стр. 104, ИЛ, 1958.
5. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, стр. 359, ИЛ, 1954.
6. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, стр. 330, ИЛ, 1948.
7. I. Langmuir, Phys. Rev., 1923, **22**, 357.
8. G. E. Moore, H. W. Allison, J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1609.
9. П. М. Марчук, Радиотехника и электроника, 1957, **2**, 12, 1479.
10. Ю. С. Ведула, В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж., 1958, **3**, 632.
11. Б. Ч. Дюбуа, Б. Н. Попов, Сб. Электроника, 1958, 10, 118.
12. M. Benjamin, R. O. Jenkins, Proc. Roy. Soc. A, 1942, **180**, 225.
13. H. A. Jones, I. Langmuir, Gen. Eng. Rev., 1927, **30**, 310.
14. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1139.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ГЕРМАНИЯ И ЦЕЗИРОВАННОГО ГЕРМАНИЯ

В. Г. Большов

Излагаются результаты экспериментального исследования работы выхода одного и того же монокристаллического образца Ge *n*-типа по методу полного тока — $\varphi_т$ и по методу контактной разности потенциалов — $\varphi_к$.

Найдено, что $\varphi_т$ значительно меньше $\varphi_к$, причем $\Delta\varphi = \varphi_к - \varphi_т$ тем больше, чем ниже температура образца. Температурная зависимость указанных работ различна: $\varphi_к$ при увеличении температуры от комнатной до 800°С практически не изменяется, в то время как $\varphi_т$ при изменении температуры от 600 до 800°С увеличивается примерно на 1 *эв*.

Показано, что обработка монокристаллов и пленок германия в парах цезия приводит к понижению $\varphi_т$ примерно до 1 *эв*, повышению фоточувствительности и коэффициента вторичной электронной эмиссии.

ВВЕДЕНИЕ

Нами была определена работа выхода $\varphi_т$ германия по полному току [1], причем величина ее оказалась значительно ниже той, которая приводилась в работах, опубликованных к тому времени другими исследователями [2], определявшими ее одним из вариантов метода контактной разности потенциалов (крп).

Поскольку анализ результатов измерений не позволил найти причину подобного расхождения значений для работы выхода германия, определенной различными методами, то это побудило нас определить ее в одних и тех же условиях по методу полного тока и методу крп.

1. ВАКУУМНЫЙ ПРИБОР

Вакуумный прибор, использованный для решения поставленной задачи, схематически изображен на рис. 1, *а*. Он состоял из цилиндрической стеклянной колбы диаметром 30 *мм* и высотой 190 *мм*, в которую впаивались ножки *1* и *3* с молибденовыми вводами, служившими для подвода питания и крепления всех деталей измерительной части прибора. На двух вводах *9* при помощи танталовых держателей *6* крепился образец германия *7*, представлявший пластинку размером 18 × 5 × 0,6—0,8 *мм*, вырезанную из монокристалла германия. По два-три миллиметра с каждого конца образца использовалось для закрепления его в танталовых держателях *6*. Рабочая поверхность для отдельных образцов составляла 0,5—0,7 *см*^{2}. Перед помещением в прибор поверхность образцов полировалась мелким абразивом на стекле, затем образцы протравливались три раза в горячей перекиси водорода и после этого промывались несколько раз в кипящей дважды дистиллированной воде. С торцовой стороны образца в сквозное отверстие диаметром 0,15—0,2 *мм* вводился горячий спай W—Та-термопары *8*, изготовленной из проволоки диаметром 0,15 *мм*. Спай оказывался приблизительно в центре образца. Из прибора термопара выводилась через короткие вводы *19*.

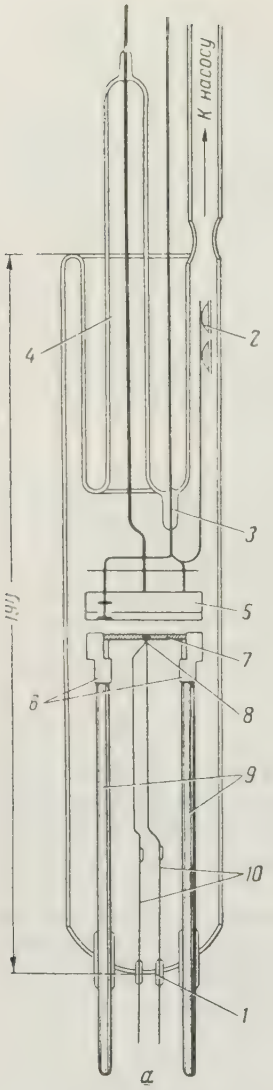


Рис. 1

а — прибор; *б* — электронная пушка

Над образцом на вводах ножки *3* крепились электроды электронной пушки *5*, основные размеры и детальное устройство которой схематически показаны на рис. 1, *б*. Все детали электронной пушки изготовлены из тантала. Катод изготовлен из жести толщиной 0,012 *мм* и имеет площадь 0,9 *мм*^{2}. Один конец катода приварен к диску *L* диаметром 17 *мм*, укрепленному на вводе, другой конец катода приварен непосредственно ко второму такому же вводу. По этим вводам подводился к катоду ток накала. Диск *L* использовался также для измерения термоэмиссии с центральной части образца, поэтому вводы, на которых диск крепился, были удалены от других вводов ножки *3* в трубку *4*. Катод помещался в цилиндрической коробке *P* диаметром 20 *мм* и высотой 4 *мм*, использовавшейся в качестве ускоряющего анода для эмиттированных катодом *K* электронов. В центре коробки *P* под катодом *K* имелась щель размером 3 × 2 *мм* для выхода и формирования пучка электронов. При запайке прибора ножка *3* располагалась таким образом, чтобы щель была перпендикулярна большой стороне образца (поперек образца). Диск *D* диаметром 20 *мм* использовался для запирания электронов, которые могли пройти через отверстия в верхней части коробки *P* и попасть на исследуемый образец. На одном из вводов ножки *3* укреплялся бариевый геттер *2*.

Откачка прибора производилась паро-ртутным двухступенчатым насосом. Пары ртути вымораживались жидким азотом, заливавшимся в две ловушки, установленные друг за другом. Вакуум в системе после второй ловушки по окончании тренировки прибора при разогретом образце был лучше $5 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст.

Измерения производились как при непрерывной откачке прибора, так и после отпайки его. Характеристики образца в этих двух случаях измерений совпали.

Схема измерения термоэмиссии и схема для снятия кривой задержки были обычными.

2. КОНТРОЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

С целью проверки правильности работы прибора были произведены контрольные измерения на тантале в приборе с той же геометрией. Для этого вместо образца германия устанавливалась лента из тантала толщиной 0,012 *мм*. Длина и ширина ее были такими же как и у образцов германия.

Величина работы выхода $\varphi_т$ тантала при разных температурах, найденная по уравнению Ричардсона — Дэшмана на основании измерения термоэмиссии в области изменения температуры от 1120 до 805° С, приведена н

рис. 2 (кривая *2*). Приведенные на графике значения $\varphi_т$ воспроизводились при повторных измерениях и удовлетворительно согласуются с результатами измерений других авторов [3]. На этом же рисунке (кривая *1*) приведен график температурной зависимости работы выхода

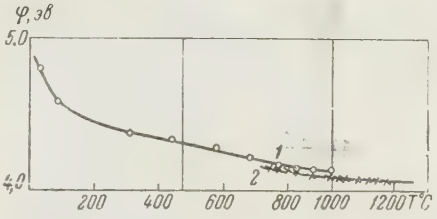


Рис. 2. Температурная зависимость работы выхода для Та:
1 — $\varphi_к$; *2* — $\varphi_т$

$\rho_к$, измеренной по крп; при этом работа выхода танталового катода электронной пушки при температуре, приблизительно равной 2500° С, в согласии с [3] принята равной 4,2 *эв*.

Как видно из рис. 2, $\varphi_т$ и $\varphi_к$ в той области температур, где они одновременно определены вышеуказанными методами, совпадают с точностью до 0,05 *эв*. Этот результат согласуется с измерениями этих величин на металлах, проводившимися ранее другими авторами [4]. Повышение $\rho_к$ при температурах, близких к комнатным, вероятно, связано с адсорбцией остаточных газов на поверхности тантала. Наши результаты измерений $\varphi_т$ и $\varphi_к$ для Та в приборе вышеописанной конструкции и геометрии позволяют надеяться, что и результаты измерений на германии являются вполне надежными.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ НА ГЕРМАНИИ

Опыты проводились с образцами германия *n*-типа. Ниже приведены данные измерений только для одного образца. Характер зависимостей для различных образцов всегда получался одинаковым.

В таблице приведены некоторые данные для исследованного образца до и после опыта.

До опыта			После опыта			
тип проводимости	удельн. сопротивление, *ом·см*	диффузионная длина, *см*	тип проводимости	удельн. сопротивление, *см·см*	число примесей, $1/см^3$	подвижность, *см/сек*
Электрон.	1,8—1,2	0,3	Электрон.	2,76—3,1	$1{,}3 \cdot 10^{15}$	1750

На основании измерений термоэмиссии для указанного образца была вычислена работа выхода $\varphi_т$. Полученные значения $\varphi_т$ приведены в виде графика на рис. 3 (кривая *2*).

Данные кривых задержки были использованы для построения температурной зависимости $\varphi_к$, причем, как указывалось выше, работа выхода электронов для танталового катода была принята равной 4,2 *эв*. Полученная кривая представлена на рис. 3 (кривая *1*).

Точность измерения, определенная путем повторных измерений на одном и том же образце, оказалась для $\varphi_к$ и $\varphi_т$ равной $\pm 0{,}05$ *эв*. Разброс значений $\varphi_к$ и $\varphi_т$ для образцов одной и той же чистоты не превышал этой же величины.

Напряжение накала на образце (1—1,5 *в*), как это было показано специальными опытами, с точностью опыта не влияет на положение кривой задержки.

Из графиков рис. 3 видно, что при всех температурах выше комнатной, т. е. для использованного в опытах германия в области собственной про-

водимости, $\varphi_к$ почти не изменяется. При снижении температуры ниже комнатной $\varphi_к$ уменьшается, причем уменьшение $\varphi_к$ при достижении образцом температуры жидкого азота составляет $\sim 0{,}8$ *эв*, т. е. в два раза превышает величину, которую следовало бы ожидать из-за изменения положения

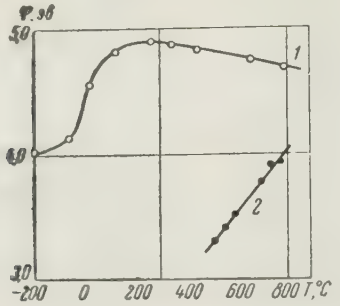


Рис. 3. Зависимость работ выхода $\varphi_к$ и $\varphi_т$ от температуры образца германия *n*-типа:
1 — $\varphi_к$; 2 — $\varphi_т$

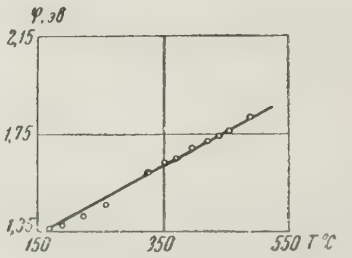


Рис. 4. Температурная зависимость $\varphi_т$ для германия, обработанного в парах цезия

уровня электрохимического потенциала в германии при понижении температуры. Следует заметить, что значения $\varphi_к$ для германия *n*-типа при температурах выше комнатной находятся в хорошем согласии со значениями, полученными в [5].

При сравнении температурных зависимостей $\varphi_к$ и $\varphi_т$ прежде всего виден существенно различный характер этих зависимостей в той области температур, в которой измерения проведены одновременно двумя методами. Температурный коэффициент истинной работы выхода

$$\alpha_т = \frac{d\varphi_т}{dT} \simeq 2 \cdot 10^{-3} \text{ } в/град,$$

т. е. существенно больше

$$\alpha_к = \frac{d\varphi_к}{dT} \lesssim 2 \cdot 10^{-4} \text{ } в/град.$$

Характерным является также то, что $\varphi_т$ значительно меньше $\varphi_к$.

Наблюдаемый в этих опытах характер температурной зависимости $\varphi_т$ и малые значения $\varphi_т$ по сравнению с $\varphi_к$ согласуются с данными работы [1].

Было проведено экспериментальное исследование термо-, фото- и вторичной электронной эмиссий (вээ) монокристаллических образцов германия *n*-типа и пленок германия, полученных испарением в вакууме на молибденовое стекло или на танталовую фольгу и обработанных в парах цезия. Схемы измерений были обычными. Результаты измерений эмиссий на пленках и монокристаллах при одинаковом способе обработки их в парах цезия удовлетворительно совпадали.

На рис. 4 приведена характерная для таких катодов зависимость истинной работы выхода $\varphi_т$ от температуры катода после обработки в парах цезия при упругости последних, соответствующей температуре 150° С и температуре катода около 800° С. Как видно из графика, такая обработка германия приводит к значительному понижению истинной работы выхода. При некоторых режимах обработки удавалось получить и более низкие значения $\varphi_т$ (0,9 *эв*).

При длительном прогреве катода при $T > 300°$ С с одновременным вымораживанием паров цезия путем погружения отростка с цезием в жидкий азот $\varphi_т$ возрастает до значения, близкого к $\varphi_т$ чистого германия.

На рис. 5 приведены данные измерений коэффициента вээ σ в зависимости от энергии первичных электронов одного из образцов при ком-

натной температуре до и после обработки в парах цезия. Кривая *1* относится к германию до обработки, кривая *2* — к германию после обработки его в парах цезия способом, указанным выше.

На рис. 6 приведены спектральные характеристики на «отражение» двух фотоэлементов с фотокатодом из полупрозрачного слоя германия, обработанного в парах цезия при температуре слоя и паров около 200° С. Кривая *1* относится к фотокатоду, освещавшемуся через молибденовое стекло, кривая *2* относится к фотокатоду, освещавшемуся через окно из ультрафиолевого стекла.

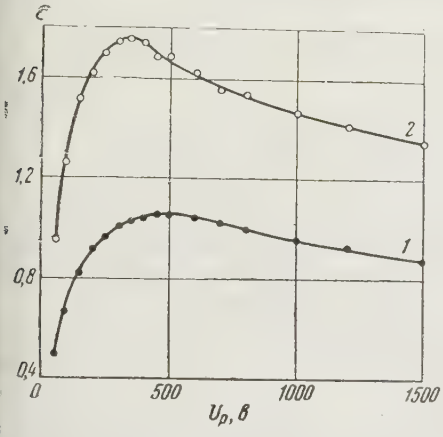


Рис. 5. Зависимость коэффициента вэе σ от энергии первичных электронов:
— до обработки, *2* — после обработки монокристалла германия в парах цезия

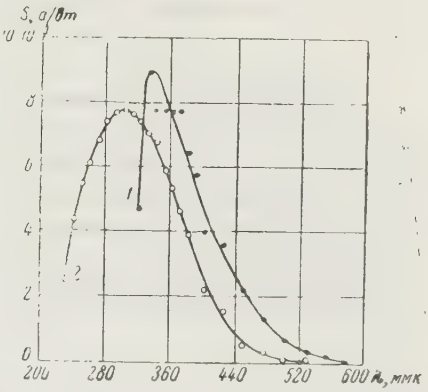


Рис. 6

Полученные нами кривые спектральной фоточувствительности и величина интегральной фоточувствительности пленок германия, обработанных парами цезия, согласуются с результатами работы [6]. Однако имеется и различие в свойствах слоев, исследованных нами и в [6]. Обработка в парах цезия напыленных на стекло слоев германия в наших опытах всегда сопровождалась уменьшением сопротивления слоя примерно на два порядка. В опытах же [6] такая обработка приводила к повышению сопротивления слоя на три порядка.

Нам представляется, что приведенные выше характеристики германия, обработанного в парах цезия, указывают на объемный характер изменения свойств германия при такой обработке.

Наиболее интересный результат нашей работы, а именно существенно различные значения $\varphi_к$ и $\varphi_т$ при одной и той же температуре эмиттера и различный характер температурной зависимости этих величин, пока нам не удалось объяснить.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность И. Н. Добрецову за внимание к работе и Я. М. Гончарову, М. В. Реннигровой, Т. В. Крачино, А. А. Жаринову за активное участие в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Большов, ЖТФ, 1956, **26**, 1150; Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, 1128.
2. L. Apker, E. Taft, J. Dickey, Phys. Rev., 1948, **74**, 1462; A. H. Smith, Phys. Rev., 1949, **75**, 953; А. Р. Шульман, А. Н. Писаревский, ЖТФ, 1955, **25**, 1547.
3. D. Fiske, Phys. Rev., 1942, **61**, 513.
4. W. Heinze, Z. Phys., 1938, **109**, 459.
5. J. A. Dillon, Jr, H. E. Farnsworth, J. Appl. Phys., 1957, **28**, 174.
6. N. Schaetti, W. Baumgartner, Helv. phys. acta, 1950, **23**, 524.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. В. Бондаренко, Е. Н. Остапченко, Б. М. Царев

Приведены результаты измерений термоэлектронных свойств системы вольфраматов щелочноземельных металлов различного состава, полученных спеканием на воздухе (или в водороде). Работа выхода φ_T катодов на основе указанных выше соединений определялась из теоретического уравнения эмиссии твердых тел: $j = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_T}{kT}\right)$ по экспериментальным значениям плотности тока j ($а/см^{-2}$) для различных значений температуры при $A_0 = 120{,}4$ $а/см^{-2}$ $град^{-2}$. Образцы катодов подвергались рентгеноструктурному и электронно-микроскопическому исследованиям как до, так и после определения их термоэлектронных свойств.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве активных веществ в различного рода сложных прессованных и импрегнированных катодах широко применяются разные тугоплавкие соединения на основе солей щелочноземельных металлов и, в частности, вольфраматов.

Однако термоэлектронные свойства самих вольфраматов щелочноземельных металлов, а также стабильность их при высокой температуре изучены далеко не достаточно. Цель данной работы заключалась в том, чтобы, во-первых, выявить оптимальный состав бариевого вольфрамата, стабильного в вакууме при рабочих температурах 1400—1700° К и обладающего наилучшими эмиссионными свойствами; во-вторых, выяснить влияние замены бария стронцием и кальцием в вольфраматах на термоэлектронные свойства последних.

Нами были исследованы следующие группы соединений: система вольфраматов бария с различным соотношением $BaO : WO_3$ (от 1 : 1 до 9 : 1), три системы двойных основных вольфраматов бария—стронция, бария—кальция и стронция—кальция; три простых вольфрамата (типа Me_3WO_6) бария, стронция и кальция, а также основной танталат бария $Ba_5Ta_2O_{10}$.

Каждое из этих соединений повергалось рентгеноструктурному анализу, проводимому с целью определения фазового состава, и электронно-микроскопическому исследованию как до, так и после определения эмиссионных свойств.

Технология изготовления вольфраматов была подобна описанной в [1]. Термоэлектронная эмиссия определялась в экспериментальном диоде с системой трех анодов (один рабочий и два охранных), каждый из которых состоял из двух никелевых пластин, расположенных с обеих сторон катодной ленты на расстоянии 3,5 *мм* от нее. Порошки исследуемых веществ тонкого помола (с размером частиц не более 1 *мк*), приготовленные в виде суспензий на метиловом спирте, наносились кисточкой на вольфрамовую ленту толщины 30 *мк*, ширины 2 *мм* и длины 60 *мм*, которая и служила катодом. Толщина слоя составляла обычно 25—30 *мк*. Температура катода определялась по сопротивлению ленты, включенной в схему моста, с учетом охлаждения ее концов держателями.

По значениям плотности тока насыщения $j(a\text{см}^{-2})$ и температуры катода $T°$ К определялись значения полной работы выхода φ_T из уравнения

$$j = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_T}{kT}\right),$$

где $A_0 = 120{,}4\ a\text{см}^{-2}\text{град}^{-2}$. По кривой зависимости φ_T от T вычислялся температурный коэффициент работы выхода $d\varphi/dT$, значения которого однозначно определяют и величины φ_0 и A для уравнения прямой Ричардсона

$$j = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right),$$

так как

$$\varphi_0 = \varphi_T - \frac{d\varphi}{dT} T, \quad A = A_0 \exp\left(-\frac{1}{k}\frac{d\varphi}{dT}\right).$$

Для каждого из исследованных нами соединений были проведены измерения эмиссии не менее чем на трех катодах. Вакуум в процессе всех измерений эмиссии поддерживался в пределах 10^{-7}—10^{-6} *мм* рт. ст.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫХ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Были синтезированы и исследованы составы с различными соотношениями, результаты рентгеноструктурного анализа которых наряду с результатами измерения эмиссионных свойств после активирования при $T = 1700°$ К приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства вольфраматов бария

BaO : WO_3		Фазовый состав	Термоэлектронные свойства		
молярные %	молярное соотношение		φ_T, *вв* при T=1100°К	φ_0, *вв*	A, $a\text{см}^{-2}\text{град}^{-2}$
90:10	9:1	$BaCO_3+Ba_3WO_6$	1,80	1,27	$4{,}81\cdot10^{-1}$
83,34:16,66	5:1	$BaCO_3+Ba_3WO_6$	2,00	1,33	$8{,}52\cdot10^{-2}$
80:20	4:1	$BaCO_3+Ba_3WO_6$	2,08	1,32	$3{,}98\cdot10^{-2}$
75:25	3:1	Ba_3WO_6	2,42	1,02	$3{,}39\cdot10^{-5}$
70:30	7:3	$Ba_3WO_6+Ba_2WO_5$	2,55	1,75	$2{,}40\cdot10^{-2}$
66,67:33,33	2:1	Ba_2WO_5	2,76	1,85	$9{,}77\cdot10^{-3}$
60:40	3:2	$Ba_2WO_5+BaWO_4$	3,05	1,94	$3{,}55\cdot10^{-3}$
50:50	1:1*	$BaWO_4$	3,34	2,27	$1{,}66\cdot10^{-3}$

* Образцы с содержанием WO_3, превышающим 50% молярных, плавились при $\simeq 940°$C [1].

Хотя вольфраматы бария с соотношением BaO : WO_3 выше чем 3 : 1 дают сравнительно высокую эмиссию, но они нестабильны при высоких температурах в вакууме и постепенно снижают эмиссию и повышают φ_T до значения этой величины для Ba_3WO_6. Этот процесс можно ускорить прокаливанием вольфраматов при $T = 1400°$ К в вакууме порядка 10^{-3} *мм* рт. ст.

Рентгеноструктурный анализ слоев, снятых с вольфрамовой ленты после подобной обработки и измерения эмиссии, показал наличие в них лишь одной фазы Ba_3WO_6.

Прокаливание вольфраматов, содержащих менее 75% BaO, в плохом вакууме на изменило их эмиссионных свойств.

Поскольку из всех устойчивых в вакууме вольфраматов бария наилучшими эмиссионными свойствами обладает состав Ba_3WO_6, то последний был подвергнут более детальному исследованию.

Были исследованы составы Ba_3WO_6, полученные спеканием окиси бария с трехокисью вольфрама на воздухе и в водороде на вольфрамовом и танталовом кернах, а также было проведено сравнение эмиссионных свойств Ba_3WO_6 с таковыми для танталата бария состава $Ba_5Ta_2O_{10}$, который является основным и стабильным в системе танталатов бария.

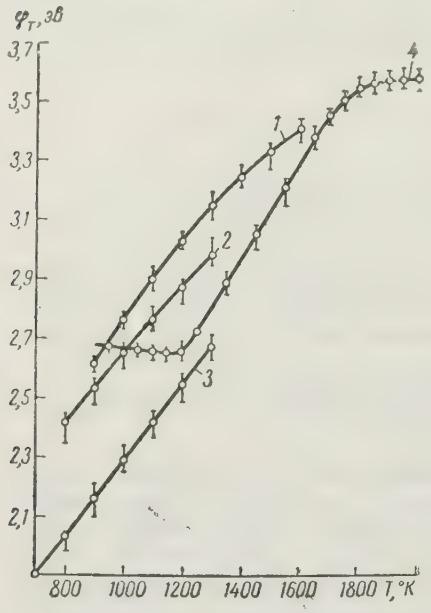


Рис. 1. Температурная зависимость полной работы выхода для основного вольфрамата бария Ba_3WO_6:

1 — после термического активирования при $T = 1600°$ К; *2* — после активирования с отбором тока при $T = 1600°$К; *3* — после термического активирования при $T = 1700°$ К; *4* — после прокаливания при $T = 2000°$ К

На рис. 1 приведены зависимости φ_T (T) для вольфрамата Ba_3WO_6, полученного спеканием на воздухе при различных режимах его активирования. Как видно из рис. 1, наилучшие результаты дает термическое активирование при $T = 1700°$ К (кривая *3*). Повышение температуры активирования (кривая *4*) значительно снижает эмиссию, особенно при низких температурах. Вместе с тем и активирование при температуре 1600° К приводит также к незначительной эмиссии, немного улучшающейся при отборе тока (кривые *1* и *2* соответственно).

На рис. 2 приведены эмиссионные свойства соединений Ba_3WO_6 и $Ba_5Ta_2O_{10}$ на вольфрамовом и танталовом кернах. В качестве температуры активирования была взята температура, необходимая для стабильного отбора тока $j = 40$ *масм*$^{-2}$.

Прежде всего следует отметить, что температура активирования вольфрамата бария на танталовом керне (1400° К) была значительно ниже, чем на вольфрамовом (1500° К).

С целью выяснения влияния замены бария стронцием или кальцием в основном вольфрамате типа Me_3WO_6 были исследованы вольфраматы Sr_3WO_6 и Ca_3WO_6, а также системы двойных основных вольфраматов бария — стронция, бария — кальция, стронция — кальция и тройной вольфрамат с соотношением Ba : Sr : Ca = 1 : 1 : 1, спеченные на воздухе.

Результаты определения параметров решеток и эмиссионных свойств указанных составов вольфраматов приведены в табл. 2. Активирование этих вольфраматов проводилось при $T = 1700°$ К на вольфрамовом керне.

Приведенные данные показывают, что в случае простых основных вольфраматов типа Me_3WO_6 переход от бария к стронцию, а затем к кальцию приводит к сильному снижению эмиссии вследствие роста работы выхода φ_T при $T = 1100°$ К соответственно с 2,42 до 3,19 и 3,36 *эв*.

Из систем двойных вольфраматов лишь в системе стронциево-кальциевых вольфраматов наблюдается отчетливо выраженный минимум работы выхода φ_T, соответствующий максимальному значению эмиссии, при соотношении компонентов Sr : Ca = 1 : 2. В случае же систем барий — стронций и барий — кальций замена 0,5 моля бария стронцием или кальцием лишь немного снижает работу выхода φ_T и незначительно повышает эмиссию по сравнению с чистым вольфраматом бария. Дальнейшее же

Таблица 2

Параметры решеток и термоэлектронные свойства вольфраматов щелочноземельных металлов типа Me_3WO_6 при $T_{акт}$=1700°К

Состав вольфраматов	Параметр решетки, А		j, $асм^{-2}$ при T=1100°К	φ_T, $эв$ при T=1100°К	φ_0, $эв$	A, $асм^{-2} \cdot град^{-2}$
	литературные данные [2]	измерено				
Ba_3WO_6	8,62	8,61	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,42	1,02	$3{,}39 \cdot 10^{-5}$
$Ba_{2,5}Sr_{0,5}WO_6$	—	8,55	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,35	1,11	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$
Ba_2SrWO_6	8,57	8,50	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,37	1,25	$7{,}60 \cdot 10^{-4}$
$Ba_{1,5}Sr_{1,5}WO_6$	—	8,48	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	2,61	1,49	$6{,}76 \cdot 10^{-5}$
$BaSr_2WO_6$	—	8,44 и 8,33	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	2,83	1,82	$4{,}80 \cdot 10^{-3}$
Sr_3WO_6	8,29	8,27	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	3,19	1,85	$9{,}14 \cdot 10^{-5}$
Sr_2CaWO_6	8,20	8,17	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	2,88	1,58	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$
$Sr_{1,5}Ca_{1,5}WO_6$	—	8,13	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	3,00	1,68	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$
$SrCa_2WO_6$	8,10	8,09	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$	3,17	1,77	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$
Ca_3WO_6	8,02	8,02	$5{,}5 \cdot 10^{-8}$	3,36	2,13	$2{,}82 \cdot 10^{-4}$
Ca_2BaWO_6	—	8,29	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$	2,89	1,99	$8{,}70 \cdot 10^{-3}$
$Ca_{1,5}Ba_{1,5}WO_6$	8,33	8,33	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	2,70	1,55	$4{,}26 \cdot 10^{-4}$
$CaBa_2WO_6$	8,39	8,38	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,40	1,33	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$
$Ca_{0,5}Ba_{2,5}WO_6$	—	8,41	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	2,38	1,18	$3{,}80 \cdot 10^{-4}$
$BaSrCaWO_6$	8,29	8,27	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	2,50	1,52	$4{,}07 \cdot 10^{-5}$

увеличение содержания стронция или кальция резко увеличивает работу выхода и ухудшает эмиссию.

Как видно из рис. 2, полная работа выхода $\varphi_T = \varphi_0 + \mu_T$, где φ_0 — внешняя работа и μ_T — электрохимический потенциал, не остается постоянной во всем температурном диапазоне измерения эмиссии, а увеличивается с ростом температуры.

На кривых зависимости $\varphi_T(T)$ в широком диапазоне температур можно указать по крайней мере два участка, в каждом из которых отмечается линейный ход работы выхода с температурой, причем в области низких температур значения $d\varphi/dT$ значительно

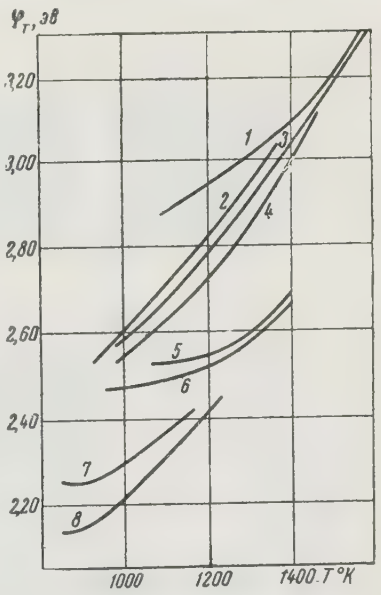


Рис. 2. Температурная зависимость работы выхода φ_T:

1 — Ba_3WO_6, спеченный в водороде; *2* — Ba_3WO_6, спеченный на воздухе; *3* — $Ba_5Ta_2O_{10}$, спеченный в водороде; *4* — $Ba_5Ta_2O_{10}$, спеченный на воздухе (*1*—*4* на вольфрамовом керне); *5* — Ba_3WO_6, спеченный в водороде; *6* — Ba_3WO_6, спеченный на воздухе; *7* — $Ba_5Ta_2O_{10}$, спеченный в водороде; *8* — $Ba_5Ta_2O_{10}$, спеченный на воздухе (*5*—*8* на танталовом керне)

меньше, чем при высоких температурах. Такой ход зависимости $\varphi_T(T)$ теоретически объясняется температурным ходом электрохимического потенциала донорных полупроводников [3]:

$$\mu_T = -E_1 + kT \ln \frac{1}{2}\left\{\left[1 - \frac{n_0 h^3 \exp \frac{E_1}{kT}}{2(2\pi mkT)^{3/2}}\right]^{1/2} - 1\right\}.$$

В области высоких температур, т. е. в области полного истощения донорных центров, температурный ход μ_T определяется следующим выра-

Таблица 3

Свойства основных вольфраматов и танталата бария

Вещество	№ кривой на рис. 2	Керн	$T_{актив}$, °К	$\Delta T_{измер}$, °К	$T_{изл}$, °К	$\varphi_{T\,изл}$, эв	φ_0, эв	A, $асм\ см^{-2}\ град^{-2}$	E_1, эв	ψ_0, эв	n_0, $см^{-3}$
Ba_3WO_6, спеч. в водороде	1	вольфрам	1560	1100—1550	—	—	1,20	$1,07 \cdot 10^{-5}$	—	1,39	$1,08 \cdot 10^{14}$
Ba_3WO_6, спеч. на воздухе	2	вольфрам	1560	1000—1550	1200	2,82	1,25	$3,39 \cdot 10^{-5}$	1,38	1,44	$3,44 \cdot 10^{14}$
$Ba_5Ta_2O_{10}$, спеч. в водороде	3	вольфрам	1560	1000—1550	1200	2,79	1,10	$1,07 \cdot 10^{-5}$	1,51	1,28	$1,08 \cdot 10^{14}$
$Ba_5Ta_2O_{10}$, спеч. на воздухе	4	вольфрам	1560	1000—1550	1200	2,72	1,08	$2,09 \cdot 10^{-5}$	1,46	1,26	$2,19 \cdot 10^{14}$
Ba_3WO_6, спеч. в водороде	5	тантал	1400	950—1400	1200	2,55	1,10	$1,09 \cdot 10^{-3}$	1,28	1,27	$9,86 \cdot 10^{15}$
Ba_3WO_6, спеч. на воздухе	6	тантал	1400	950—1400	1200	2,52	1,18	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,17	1,35	$1,17 \cdot 10^{16}$
$Ba_5Ta_2O_{10}$, спеч. в водороде	7	тантал	1250	840—1230	900	2,25	1,15	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,95	1,30	$5,32 \cdot 10^{15}$
$Ba_5Ta_2O_{10}$, спеч. на воздухе	8	тантал	1250	840—1230	900	2,15	1,22	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,78	1,37	$8,05 \cdot 10^{15}$

жением:

$$\mu_T = kT \ln \frac{n_0 h^3}{2 (2\pi m k T)^{3/2}},$$

вследствие чего уравнение эмиссии приобретает вид

$$j = A_2 n_0 T^{1/2} \exp\left(-\frac{\psi_0}{kT}\right),$$

где $A_2 = 2{,}48 \cdot 10^{-14}$ *асмград*$^{-1/2}$. Таким образом, из наклона прямой Ричардсона в координатах $\ln \frac{j}{T^{1/2}}$ и $1/kT$ можно определить значение ψ_0, а отрезок ординаты, отсекаемой этой прямой на оси $\ln \frac{j}{T^{1/2}}$ позволяет определить величину n_0.

В некотором, сравнительно небольшом, интервале перехода из области низких температур в область высоких (точка излома прямых Ричардсона) можно принять с точностью до нескольких kT, что $\varphi_T = \psi_0 + E_1$, где E_1 — энергия ионизации доноров.

Результаты определения величин ψ_0, n_0, E_1 для простых основных вольфрамата и танталата бария на W- и Ta-кернах приведены в табл. 3.

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: значения внешней работы выхода ψ_0 не сильно отличаются друг от друга для исследованных составов как на тантале, так и на вольфраме. Среднее значение $\psi_0 = 1{,}33 \pm 0{,}10$ *эв*, в то время как значения n_0 для веществ на вольфраме примерно на полтора порядка ниже, чем на тантале (n_0 на вольфраме $1{,}95 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-3}$, а на тантале $n_0 = 8{,}70 \cdot 10^{15}$ *см*$^{-3}$).

Также и значения энергии ионизации доноров вольфрамата и танталата на вольфраме ($E_1 = 1{,}45 \pm 0{,}7$ *эв*) выше, чем для вольфраматов на тантале ($E_1 = 1{,}22 \pm 0{,}6$ *эв*) и танталатов на тантале ($E_1 = 0{,}87 \pm 0{,}8$ *эв*).

Таким образом, сравнительно низкая эмиссия веществ на вольфраме по сравнению с эмиссией этих же веществ на тантале может быть объяснена тем обстоятельством, что в первом случае получаются более низкие значения концентрации доноров, а их уровни расположены глубже.

Разница по эмиссии между вольфраматами и танталатами на тантале обусловлена тем обстоятельством, что величина E_1 для первых ($E_1 = 1{,}22 \pm 0{,}6$ *эв*) больше, чем для вторых ($E_1 = 0{,}87 \pm 0{,}8$ *эв*),

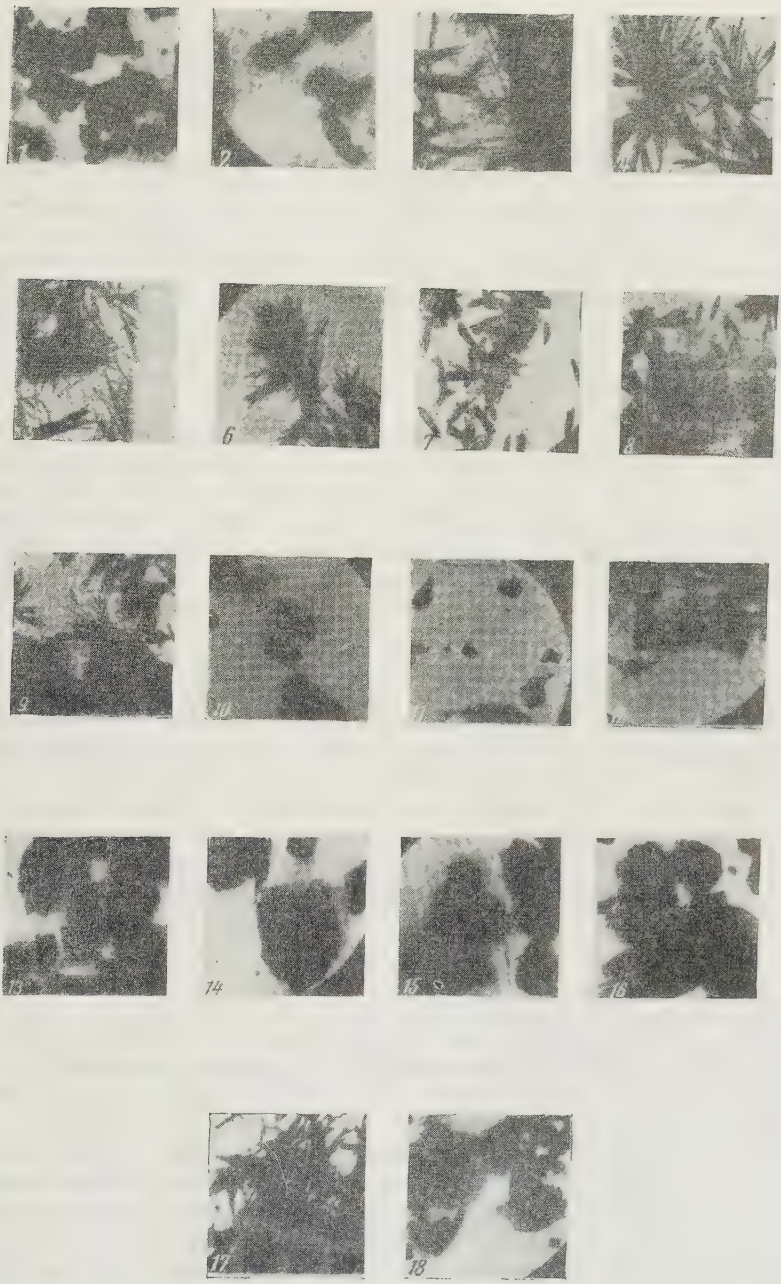


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки вольфраматов щелочноземельных металлов:

1 — $BaWO_4$; *2* — Ba_2WO_6; *3* — Ba_3WO_6; *4* — 4BaO : WO_3; *5* — $Ba_{2,5}Sr_{0,5}WO_6$; *6* — Ba_2SrWO_6; *7* — $Ba_{1,5}Sr_{1,5}WO_6$; *8* — $BaSr_2WO_6$; *9* — Sr_3WO_6; *10* — Sr_2CaWO_6; *11* — $Sr_{1,5}Ca_{1,5}WO_6$; *12* — $SrCa_2WO_6$; *13* — Ca_3WO_6; *14* — Ca_2BaWO_6; *15* — $Ca_{1,5}Ba_{1,5}WO_6$; *16* — $CaBa_2WO_6$; *17* — $Ca_{0,5}Ba_{2,5}WO_6$; *18* — $BaSrCaWO_6$

хотя значения $\phi_0 = 1{,}33 \pm 0{,}10$ *эв* и $n_0 = 8{,}7 \cdot 10^{15}$ для этих веществ одинаковы.

Бо́льшие значения n_0 в случае танталового керна, по-видимому, получаются из-за того, что наряду с термическим активированием вольфраматов и танталатов имеет место чисто химическое восстановление танталом, более активным в этом отношении, чем вольфрам.

В результате рентгеноструктурного анализа исследованных соединений было установлено, что в системе вольфраматов бария устойчивыми кроме Ba_3WO_6 являются фазы Ba_2WO_5 и $BaWO_4$. Вольфраматы BaO : : WO_3 с соотношением 3 : 2 и 7 : 3 сохраняют обе фазы (см. табл. 1), но соотношение фаз меняется, а именно: обнаруживается большее содержание фазы с меньшим содержанием BaO.

Вольфраматы бария BaO : WO_3 с соотношением, бо́льшим чем 3 : 1, переходят в состав Ba_3WO_6 и при этом никаких следов BaO или $BaCO_3$ после высокотемпературной обработки в вакууме не было обнаружено рентгеноструктурным анализом.

Вольфраматы типа Me_3WO_6 имеют кубическую решетку, причем параметры решетки не меняются в результате высокотемпературной обработки в вакууме. Измеренные постоянные решетки этих вольфраматов находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными; для 6 составов из 15 нами впервые определены эти величины (см. табл. 2).

Не было также обнаружено различия в структурах основных вольфрамата и танталата бария, спеченных как на воздухе, так и в водороде.

Электронно-микроскопические исследования показали, что вольфраматы бария и бария — стронция типа Me_3WO_6 имеют характерную игольчатую структуру. Игольчатую структуру имеют также барий-кальциевые и стронций-кальциевые вольфраматы, у которых содержание бария или стронция в 2,0—2,5 раза превышает содержание кальция.

Вольфраматы с преобладанием кальция, а также вольфраматы Ba_2WO_5 и $BaWO_4$ не имеют подобной игольчатой структуры (рис. 3).

Структура вольфраматов практически не меняется в результате обработки в вакууме; несколько увеличивается лишь размер зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы кратко сводятся к следующему.

1. Синтез вольфраматов щелочноземельных металлов может быть осуществлен спеканием соответствующих количеств карбонатов этих металлов с трехокисью вольфрама на воздухе, а не только в водороде, как это обычно делается.

2. Из синтезированных вольфраматов бария BaO : WO_3 разных составов (от 1 : 1 до 9 : 1) устойчивыми в вакууме при высоких температурах являются три фазы, а именно две известные из литературы, т. е. Ba_3WO_6 и $BaWO_4$, и новая фаза Ba_2WO_5.

3. Синтезировано 15 составов вольфраматов щелочноземельных металлов типа Me_3WO_6: простые вольфраматы этих металлов, двойные и тройной. Для 6 составов впервые определены постоянные решеток. Вольфраматы этого типа устойчивы в вакууме и не меняют своей структуры в результате высокотемпературной обработки.

4. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что вольфраматы типа Me_3WO_6 с преобладанием бария или стронция имеют характерную игольчатую структуру, тогда как вольфраматы с преобладанием кальция такой структуры не обнаруживают.

5. Определением термоэлектронных свойств установлено, что наилучшими эмиссионными свойствами обладает состав Ba_3WO_6, а замена более одного из трех молей окиси бария окисью стронция или кальция ухудшает эмиссионные свойства вольфрамата. Синтез Ba_3WO_6 в водо-

роде или на воздухе практически не влияет на эмиссионную способность вольфрамата.

6. Установлено, что Ba_3WO_6 на танталовом керне обладает более высокими эмиссионными свойствами, чем на вольфрамовом.

7. Установлено преимущество основного танталата перед вольфраматом в случае танталового керна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Жмудь, Е. П. Остапченко, Изучение системы BaO — WO_3. Сб. Электроника, 1959, 3, 137.
2. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 1955, 1, Т. 4, 129.
3. Л. С. Стильбанс, Статистика электронов в полупроводниках, Полупроводники в науке и технике, I, Изд. АН СССР, 1957, 95—113.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

ТЕРМОЭМИССИЯ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. С. Кульварская, Р. С. Масловская

Приведены результаты измерений термоэмиссии катодов из окислов редкоземельных металлов при разных температурах; установлено влияние материала керна на величину термоэмиссии этих катодов. Измерено давление пара окислов с применением эффузионного метода; произведен расчет констант уравнения $\lg p = -\frac{B}{T} + A$ и найдены теплоты испарения для большинства окислов редкоземельных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время получение редкоземельных металлов в чистом виде было сопряжено с большими трудностями, вследствие чего доступными для исследователей оказывались материалы, не отличавшиеся большой чистотой и представлявшие собой скорее смеси редкоземельных металлов (рзм) того или иного состава, чем отдельные металлы.

В связи с этим представляет интерес проверить полученные ранее данные о термоэмиссионной способности, работе выхода и скорости испарения некоторых рзм и их окислов [1, 2] на чистых материалах, которые стали в настоящее время вполне доступными благодаря успешному развитию за последние годы новых методов очистки и разделения рзм.

Следует отметить также и более поздние работы по определению термоэмиссии окислов рзм [3, 4]; однако первая из них не опубликована, хотя основные результаты этой работы приведены в обзоре Райта [5]; вторая работа [4] содержит, кроме того, данные о термоэмиссии смесей окислов рзм.

В нашей работе [6] изложены результаты измерения вторичной электронной эмиссии и ее некоторых закономерностей окислов рзм, а также приведены данные о режимах их активирования и величине работы выхода, найденной по прямым Ричардсона и методом полного тока.

Настоящая статья содержит данные о величине термоэмиссии окислов рзм при разных температурах и влиянии материала подложки на термоэмиссию, а также результаты измерения давления пара окислов рзм при разных температурах.

Как правило, изучение термоэмиссии и скорости испарения проводилось на окислах рзм с чистотой продукта ~99%. В тех случаях, когда чистота исследуемого окисла была меньше, в тексте указываются степень чистоты окисла и процентное содержание примесей.

1. ТЕРМОЭМИССИЯ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для измерения термоэмиссии использовался экспериментальный прибор, описанный в [6].

Исследуемые слои толщиной порядка 20 *мк* наносились на вольфрамовую нить. Анод из тантала имел цилиндрическую форму. Температура вольфрамовой нити определялась по ее сопротивлению с учетом эффекта охлаждения концов нити.

Активирование катодов проводилось после достижения в приборе вакуума $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст.

Так как в выбранной конструкции экспериментального прибора не было предусмотрено охлаждение анода, измерение термоэмиссии при температурах, превышающих 1500° С, когда плотности тока эмиссии для многих окислов достигали нескольких сотен миллиампер с квадратного сантиметра, было затруднено из-за сильного нагрева анода при этих условиях.

В отдельных случаях при измерениях термоэмиссии при более высоких температурах использовались приборы с торцовыми молибденовыми катодами и анодами, охлаждаемыми водой.

Таблица 1

Термоэмиссия окислов рзм, $a/см^2$

Окисел	Температура активирования, °С	Температура измерений, °С						
		1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Окись лантана	1300—1350	$3\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-1}$	[$2{,}4\cdot10^{-1}$]	[$4{,}5\cdot10^{-1}$]	[0,8—1,0]	[2]	—
Окись празеодима	1400—1500	—	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	[$2\cdot10^{-1}$]	—	[1,6]	—
Окись неодима	1400—1500	—	—	$2\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	$3\cdot10^{-1}$	[2]
Окись самария	1750—1850	—	—	—	$1\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$
Окись европия	1450—1550	—	—	$1\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-2}$	—
Окись гадолиния	1450	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	$4\cdot10^{-1}$	—	[0,6]	[1,0]
Окись тербия	1550	$3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-1}$	—	[1,0]	—
Окись диспрозия	1450—1550	—	$5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	$3\cdot10^{-1}$	—	—
Окись гольмия	1800—1900	—	—	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$
Окись эрбия	1750—1850	$6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-1}$	—	—	—
Окись иттербия	1450	—	$0{,}8\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-2}$	—	—	—
Окись лютеция	1550—1650	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$	$5\cdot10^{-1}$	—	—	—	—

В табл. 1 приведены значения термоэмиссии для катодов из окислов рзм при разных температурах в режиме насыщения; в квадратные скобки заключены значения термоэмиссии, полученные в приборах с охлаждаемым анодом и торцовым катодом.

Примерно такого же порядка токи с катодов из окислов рзм приведены в обзоре Райта [5]; однако детальное сравнение этих данных с данными табл. 1 не представляется возможным из-за отсутствия сведений в литературе об условиях проведения эксперимента.

Примерно на два порядка меньшие токи с катодов из окиси лантана и др. приведены в [7].

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Большинство окислов рзм активируется при температурах, не превышающих 1500—1550° С; только для окислов гольмия, эрбия и др. характерны более высокие температуры активирования.

2. Большей термоэмиссией при сравнительно низких температурах по сравнению с другими окислами рзм обладает окись лантана. Близко к ней по термоэмиссионной способности примыкают окислы диспрозия, гадолиния и др.

Следует отметить, что в приборе торцового типа с охлаждаемым анодом эти же значения термоэмиссии получались при более высоких температурах.

2. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КЕРНА НА ТЕРМОЭМИССИЮ КАТОДОВ ИЗ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕХАНИЗМ ИХ АКТИВИРОВАНИЯ

С целью выяснения механизма эмиссии катодов из окислов рзм и характера процесса их активирования нами изучалось влияние материала керна на термоэмиссию некоторых окислов рзм, а также определялось влияние отбора тока на степень активности катода.

В процессе этих исследований, проведенных в приборах с охлаждаемыми анодами, обнаружена известная закономерность в порядке расположения вольтамперных характеристик, которая изображена на рис. 1. Нетрудно видеть, что на кернах из молибдена (*1*), тантала (*2*), вольфрама

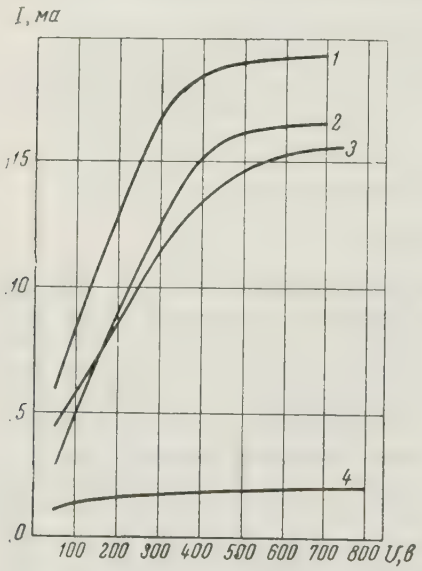


Рис. 1

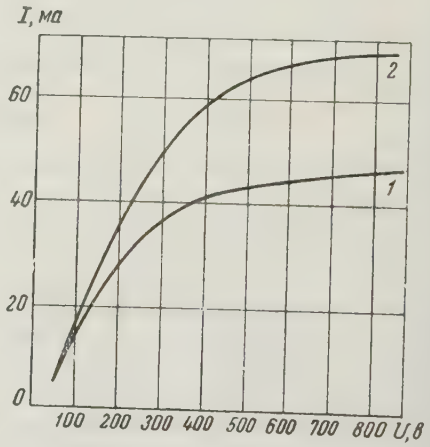


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость термоэмиссии катода от материала керна при $t = 1400°$C:

1 — молибденовый керн; *2* — танталовый керн; *3* — вольфрамовый керн; *4* — платиновый керн

Рис. 2. Зависимость термоэмиссии от метода активирования катода; керн молибденовый, температура 1500°C:

1 — после температурного активирования; *2* — после активирования с отбором тока

(*3*) получаются в общем довольно близкие значения термоэмиссионных токов при $t = 1400°$ С, лишь с очень незначительным преимуществом у молибденового керна.

Аналогичная вольтамперная характеристика (*4*), снятая при тех же температурах для подложки из платины, которая, как известно, не может служить в качестве восстановителя, идет заметно ниже всех остальных; все это указывает на определенную активирующую роль материала керна, заключающуюся в восстановлении окисла и образовании, по-видимому, стехиометрического избытка металла.

Наряду с этим наблюдается также дополнительное активирование нанесенного на Мо-керн слоя при отборе тока. Кривая *1* на рис. 2 типична для слоя на Мо-керне сразу же после температурного активирования без отбора тока (при $t = 1500°$ С); после активирования с отбором тока соответствующая кривая (*2*) идет заметно выше.

Таким образом, полученные характеристики позволяют сделать следующий вывод относительно механизма активирования катодов из окислов рзм.

При достаточно высоких температурах происходит незначительная термическая диссоциация окисла, обусловливающая образование в нем стехиометрического избытка рзм; наряду с этим имеют место: а) реакция окисла с керном (Mo, Ta, W), обеспечивающая образование достаточно высокой концентрации свободного металла, характерной для примесных полупроводников; б) дополнительное активирование слоев при отборе тока (по крайней мере на Mo-керне).

3. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для всякого материала, рекомендуемого к использованию в качестве термокатода, существенным является его срок службы, в значительной степени зависящий от скорости испарения эмиттирующего вещества.

Описываемые ниже исследования были предприняты с целью определения области рабочих температур (оптимального температурного режима) катодов из окислов рзм. Для определения давления пара окислов рзм использовался метод молекулярной эффузии Кнудсена [8].

Как известно, давление истекающего пара определяется по формуле

$$p = \frac{17{,}14}{at} g \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где a — площадь отверстия в квадратных сантиметрах; t — время в секундах; T — температура ячейки испарителя в градусах Кельвина; M — молекулярный вес; g — уменьшение веса образца в граммах.

При этом количество истекающего пара определялось по потере в весе исследуемого образца за время опыта. Навески исследуемого материала взвешивались до и после опыта на микровесах с точностью до $\pm 0{,}00002$ *г*.

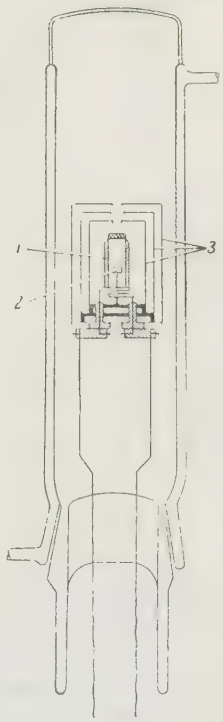


Рис. 3. Схематическое изображение экспериментального прибора:

1 — нагреватель; *2* — ячейка; *3* — экраны

Экспериментальный прибор, предназначенный для измерения давления пара, представлял собой вертикальный стеклянный колпак с водяным охлаждением, снабженный шлифом (рис. 3), внутри которого монтировалась эффузионная ячейка с нагревателем типа беличьего колеса.

Эффузионная ячейка штамповалась из танталовой ленты толщиной 0,1 *мм*. Крышки к ячейкам делались из танталовой фольги толщиной 0,05 *мм*. Диаметр отверстий в крышках не превышал 0,75 *мм*. Так как диаметр эффузионных ячеек превышал 7,5 *мм*, то для всех ячеек отношение эффективной поверхности испарения к площади отверстия было не менее 100, что позволяет рассматривать давление пара, вычисленное по скорости эффузии, как равновесное.

С целью сохранения возможно большего постоянства температуры ячейки, а также уменьшения излучения, нагреватель окружался тремя экранами. При этом сверху экраны имели отверстия, обеспечивающие возможность измерения температуры системы оптическим пирометром.

Установка предварительно проверялась по серебру, и в пределах ошибок опыта полученные результаты совпали с литературными данными.

Выбор тантала в качестве материала для ячейки объясняется низким давлением пара его при температурах измерений (2000—2400° К), а также тем обстоятельством, что тантал является одним из наиболее распространенных материалов для керпов катодов; поэтому изучение процессов испарения исследуемых веществ именно с танталовой подложки и представляет интерес.

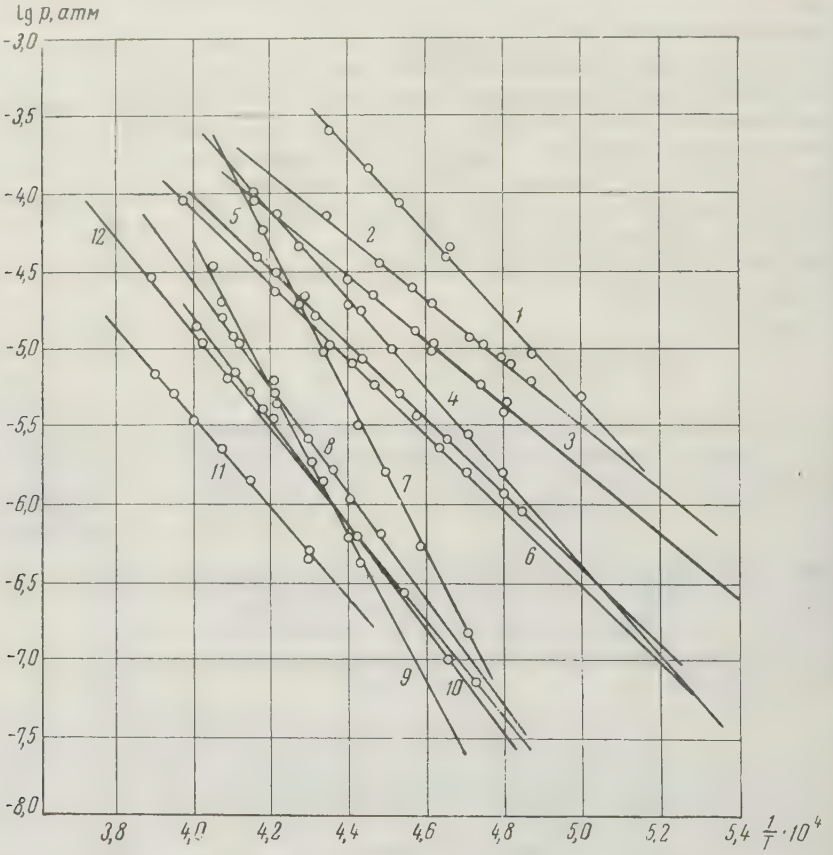


Рис. 4. Зависимость lg p от обратной температуры:

1 — Eu_2O_3; *2* — CeO_2; *3* — La_2O_3; *4* — Ib_2O_3; *5* — Pr_2O_3; *6* — Nd_2O_3; *7* — Lu_2O_3; *8* — Ho_2O_3; *9* — Dy_2O_3; *10* — Er_2O_3; *11* — Gd_2O_3; *12* — ThO_2

Перед измерениями ячейки с окислами подвергались нагреву в вакууме при $t = 1800—2000°$ С для удаления легколетучих примесей и меди от сварки.

После выдержки в течение определенного промежутка времени при данной температуре (время нагрева колебалось в отдельных экспериментах от 0,5 до 2,5 *час* в зависимости от температуры и вида изучаемого окисла) ячейка выносилась на воздух и взвешивалась.

Так как после каждого эксперимента ячейка с исследованным веществом выносилась для взвешивания на воздух, был поставлен контрольный опыт для выяснения вопроса о том, не изменяется ли вес таблетки при хранении на воздухе. Опыт показал, что для большинства окислов редкоземельных металлов (окиси диспрозия, тербия, иттрия и других) за промежуток времени, в течение которого производилось взвешивание таблетки, увеличение веса таблетки на воздухе не наблюдается.

Указанным методом было определено давление пара для следующих окислов редкоземельных металлов: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция.

Таблица 2

Значения A, B и $\Delta H_{0\,\text{исп}}$ для окислов редкоземельных металлов

Вид окисла	Пределы температур при измерениях, °К	A	$-B$	$\Delta H_{0\,\text{исп}}$, *ккал/моль*
Окись лантана	1980—2220	4,38	20150	92,1
Окись церия	2050—2320	4,65	20240	92,5
Окись празеодима	2060—2400	5,44	23700	108,3
Окись неодима	2080—2670	5,56	24000	109,5
Окись самария	2120—2350	5,75	23900	109,3
Окись европия	2050—2300	7,56	25600	117,0
Окись гадолиния	2080—2380	5,65	24700	113,3
Окись диспрозия	2260—2460	16,41	51500	235,6
Окись гольмия	2230—2490	9,7	35500	162,2
Окись эрбия	2270—2490	8,42	33080	151,4
Окись иттербия	2060—2400	7,53	27500	125,8
Окись лютеция	2120—2400	15,42	47050	215,3

Соответствующие кривые, выражающие зависимость $\lg p$ от обратной температуры для исследованных окислов рзм, изображены на рис. 4.

Нетрудно видеть, что большинство окислов редкоземельных металлов, принадлежащих к иттриевой группе, и, в первую очередь, окислы диспрозия, гольмия, эрбия и гадолиния обладают меньшим давлением пара (и соответственно меньшей скоростью испарения), чем окислы рзм цериевой группы. Исключение составляют окислы европия и иттербия, давление пара которых такого же порядка, как у металлов цериевой группы.

Наименьшим давлением пара обладают окислы гадолиния, диспрозия и эрбия.

Ряд экспериментов был проведен с окисью иттрия чистоты ~98% (примеси Tb_2O_3 и Dy_2O_3 составляли 0,5%).

Полученные предварительные данные позволяют предположить, что давление пара окиси иттрия такого же порядка, как для окиси диспрозия.

Для сравнения на том же рисунке приведена кривая *12* для ThO_2, взятая из работы [9]. По данным [10] для ThO_2 получены более чем на порядок меньшие значения давления пара. Таким образом давление пара окиси тория [9] меньше давления пара большинства окислов рзм. Лишь окислы диспрозия, гадолиния, эрбия приближаются в этом отношении к окиси тория.

Если применить известное уравнение, справедливое для идеальных газов при условии постоянства теплоты испарения в изучаемом интервале температур,

$$\lg p = -\frac{B}{T} + A,$$

то полученные зависимости $\lg p = f(1/T)$ позволяют определить коэффициенты A и B уравнения и таким образом найти теплоты испарения окислов рзм.

Соответствующие значения A, B и $\Delta H_{0\,\text{исп}}$ приведены в табл. 2.

Из этой таблицы видно, что теплоты испарения окислов металлов иттриевой группы, как правило, больше теплот испарения металлов цериевой группы.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. М. Цареву за постоянный интерес к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Spanner, J. Appl. Phys., 1924, 75, 509.
2. S. Dushman, D. Dennison, N. B. Reynolds, Phys. Rev., 1927, 29, 903.
3. E. H. Wyler, F. C. Todd, R. C. McMaster (1950, unpublisched).
4. L. J. Cronin, Apelbaum, Convent. Rec. I. R. E. (Electron Devices), 1957, 3, 120.
5. D. A. Wright, Proc. I. E. E., 1953, 100, p. III, 65, 125.
6. Б. С. Кульварская, В. Б. Марченко, Г. В. Степанов, Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1005.
7. Б. В. Бондаренко, Б. М. Царев, Радиотехника и электроника, 1959, 4, 6, 1059.
8. M. Knudsen, Ann. Physik, 1909, 29, 179.
9. Hoch, H. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4833.
10. E. M. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5233.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПОЛЫХ КАТОДОВ

Е. М. Дубинина, М. Б. Пытьева

Исследуются некоторые свойства полого катода: зависимость вольтамперной характеристики от температуры катода, времени его работы и распределения температуры по поверхности катода. Опробована электронная пушка с полым катодом, в результате получена проводимость $2 \cdot 10^{-5}$ $a/в^{3/2}$ при плотности тока в луче $\rho = 12$ $a/см^2$.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке многих приборов современной электроники приходится сталкиваться с проблемой получения мощного, хорошо сфокусированного потока электронов. Естественно, что успешное решение этой задачи возможно лишь при наличии достаточно эффективного источника электронов. При формировании электронных пучков большой плотности к катоду предъявляются особые требования: он должен обеспечивать необходимые плотности тока и при наличии конечной площади иметь заданную форму. Последнее требование трудно осуществимо, и поэтому самым удобным вариантом катода является точечный источник с очень большой плотностью тока.

Наиболее подходящим для такого типа источников по своим свойствам является полый оксидный катод. Первым исследованиям свойств полого катода посвящена работа Бабкока [1], вышедшая в 1953 г. Полученные им огромные плотности тока при малых эффективных площадях катода, естественно, сразу же привлекли внимание исследователей. В дальнейших работах [2—6] делаются попытки объяснить аномалии вольтамперной характеристики катода и произвести ее расчет. Однако до сих пор не существует полной теории, удовлетворительно объясняющей все наблюдаемые явления.

В полом катоде привлекает возможность получения чрезвычайно больших плотностей тока при сравнительно малых анодных напряжениях. Действительно, при температуре катода больше 800° С плотности тока, полученные из отверстия, достигают 100 $a/см^2$.

В поведении полого катода наблюдаются следующие аномалии: 1) при напряжениях в несколько вольт ток нарастает гораздо круче, чем следует из закона $^3/_2$; 2) при более высоких напряжениях ток, вместо того чтобы стремиться к насыщению, продолжает нарастать; 3) при любом напряжении ток очень сильно зависит от температуры; 4) луч, который дает полый катод, имеет особое распределение плотности тока по сечению.

Некоторые из приведенных особенностей, как, например, сильная зависимость эмиссии от температуры, являются неблагоприятными с точки зрения их применения в различных электронно-лучевых приборах. Однако возможность получения значительных плотностей тока при практически точечной площади катода делает его столь заманчивым для использования, что нам казалось целесообразным попытаться освоить практически технологию изготовления таких катодов и подробнее рассмотреть некоторые их особенности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При разработке рабочей конструкции полого катода приходилось учитывать некоторые моменты его феноменологической теории. Известная вольтамперная характеристика полого катода имеет вид рис. 1. Как видно, эта характеристика сильно отличается от вольтамперной характеристики плоского диода с обычным оксидным катодом с эквивалентной площадью. Аномалии в поведении вольтамперной характеристики катода в основном объясняются следующим образом: анодный ток полого катода состоит из двух составляющих различного происхождения, одна из которых растет очень быстро с напряжением и насыщается при 5 — 10 *в*, другая же в этих пределах нарастает медленно, но насыщения не имеет, а продолжает расти и при более высоких напряжениях.

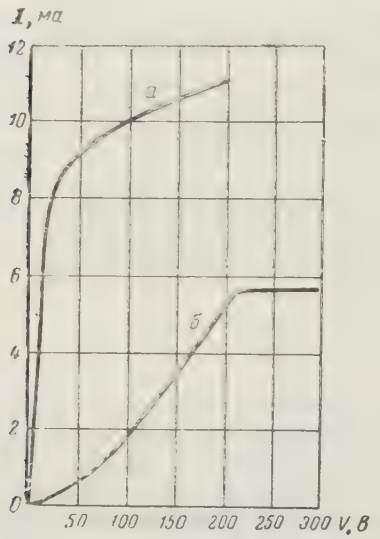


Рис. 1. Вольтамперная характеристика диода:

а — с полым катодом; *б* — с плоским катодом

Источником первой компоненты тока является активный слой у края отверстия, появляющийся при работе катода. Этот слой в отверстии образует тонкий край, поле у которого получается гораздо больше, чем у соответствующего плоского диода. Поэтому ток из отверстия быстро возрастает с ростом анодного напряжения, пока не достигает насыщения. Вторая компонента тока получается за счет электронов, вытягиваемых из полости электрическим полем. Возрастание тока связано со все бо́льшим проникновением электрического поля за отверстие. Конфигурация полого катода такова, что практически при сколь угодно больших анодных напряжениях будет иметь место образование минимума потенциала, обусловленного пространственным зарядом в полости, и, следовательно, насыщение второй компоненты не наблюдается.

Как видно из хода вольтамперной характеристики, первая компонента вносит существенный вклад в общий ток с катода, поэтому важно представлять себе условия ее возникновения. Как показали предыдущие эксперименты и наши исследования, первая компонента тока не наблюдалась, если не было осадка на отверстии. Вначале образование насмки представлялось происходящим за счет миграции активного вещества по диафрагме с отверстием. Однако в работе Пула [6] высказано предположение, что микрокристаллический осадок можно считать результатом конденсации некоторых веществ, испаряющихся изнутри катода в результате того, что температура стенки с отверстием всегда несколько ниже, чем температура остальной части катода. Наши эксперименты подтверждают это предположение. Действительно, если в конструкции катода учитывать необходимость создания достаточного градиента температур на разных стенках, то после вскрытия трубки на отверстии всегда наблюдается осадок и первая компонента тока присутствует. При недостаточном температурном градиенте это явление не имеет места.

На рис. 2 и 3 представлены вольтамперные характеристики катода для первого и второго случаев. На рис. 4 представлена в разрезе конструкция катода. Мы имели возможность создавать больший или меньший перепады температур на разных поверхностях катода, меняя положение подогревателя. В нормальном рабочем режиме необходимый перепад

емператур составлял 70—100° С. Более того, наличие первой составляющей тока в значительной степени определялось характером покрытия оковых стенок и торца катода. При рыхлом покрытии катод активировался нормально, и мы получали большую эмиссию при малых напря-

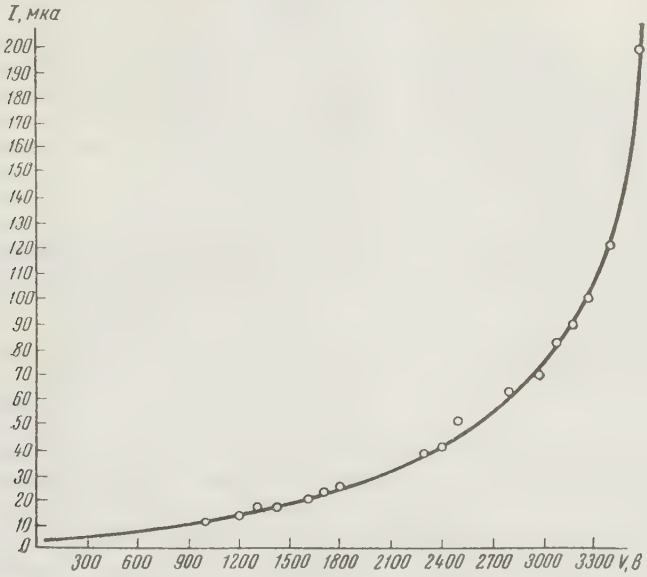


Рис. 2. Вольтамперная характеристика полого катода при наличии одной внутренней составляющей полного катодного тока

жениях, т. е. первая компонента тока присутствовала. При плотном оксидном покрытии ток был значительно меньше, что, видимо, говорит о недостаточно эффективном распылении оксидной массы.

Была исследована зависимость анодного тока от температуры поверхности катода (рис. 5). Обе составляющие тока изменяются с темпе-

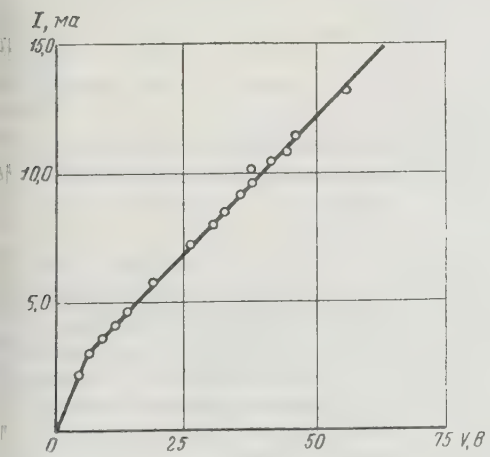


Рис. 3

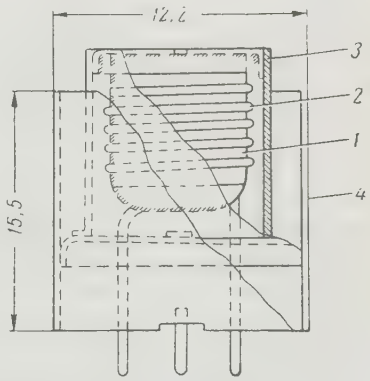


Рис. 4

Рис. 3. Вольтамперная характеристика полого катода при наличии обеих составляющих катодного тока

Рис. 4. Разрез катодного узла:

1 — полость катода; *2* — подогреватель; *3* — тепловой экран; *4* — центрирующий цилиндр

ратурой по-разному: первая зависит от температуры сильнее, чем вторая. С увеличением температуры абсолютное значение тока насыщения первой составляющей сильно возрастает, и область насыщения, естественно, сдвигается в сторону меньших напряжений. Изменение тока насыщения с температурой, по-видимому, определяется балансом между коэффициентом осаждения эмиттирующего вещества и его испарением. Возрастание плотности тока внутренней составляющей (ограниченной пространственным зарядом) при увеличении температуры катода можно считать след-

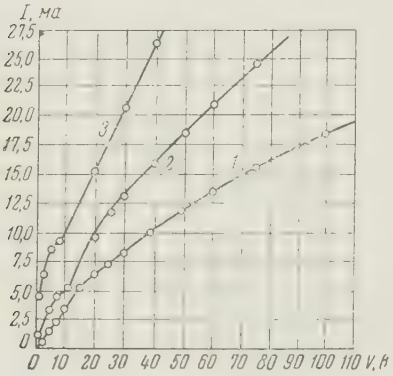


Рис. 5. Вольтамперные характеристики полого катода при разных температурах: *1*—800° С; *2*—850° С; *3*—900° С

ствием увеличения скорости вылета электронов. Скорость электронов повышается с ростом температуры. Одновременно это означает уменьшение пространственного заряда, т. е. повышение напряженности поля на катоде, что и приводит к более высокому эмиссионному току.

Следует обратить внимание на активировку катода. Он очень чувствителен к вакууму во время активировки, поэтому приходилось обезгаживать и активировать катод при вакууме не выше $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. По-видимому, это связано с недостаточно эффективным прогревом катода высокой частотой из-за наличия теплового экрана и с затрудненной откачкой газов из полости катода. Однако все это окупается тем, что после того как катод окончательно отактивирован, он совершенно перестает реагировать на ионную бомбардировку. После работы катода при форвакуумном давлении и последующей откачке катод полностью восстанавливал свою эмиссию.

Нами были произведены наблюдения за поведением вольтамперной характеристики в зависимости от времени работы катода. Было выяснено, что при работе катода в течение 100 *час* вольтамперная характеристика все время изменяется: при соответствующих напряжениях ток увеличивается.

После 100 *час* работы вольтамперная кривая перестает изменяться вообще и полностью воспроизводится (рис. 6).

По характеру изображения отверстия катода, наблюдаемого при помощи иммерсионного объектива, можно предположить, что электроны, испускаемые полым катодом, имеют большой разброс по углам, и к тому же разный для разных составляющих тока. Это обстоятельство, а также сильная зависимость вольтамперной характеристики от температуры катода являлись аргументами, ставящими под сомнение целесообразность использования катода в качестве источника мощных сфокусированных пучков. Поэтому было решено опробовать электронную пушку с полым катодом. Для сохранения тока, полученного из полого катода, в луче необходимо специальное электрическое поле вне электронного пучка, нейтрализующее расталкивающее действие пространственного заряда. Наличие в полом катоде электрического поля, проникающего за катодную апертуру, облегчает задачу фокусировки пучка. Исходя из этих соображений, была собрана пушка со сферическим анодом и плоским катодом (радиус кривизны анода $r_a = 1$ *см*, расстояние между катодом и анодом $d = 0{,}5$ *мм*) и с последующей магнитной фокусировкой, которая осуще-

вялась магнитным полем, максимум которого, равный 580 *эрс*, нахо-ился на расстоянии 6 *см* от анода. Распределение поля вдоль оси системы ответствовало гауссовой колоколообразной кривой. В оптимальном жиме фокусировки, при котором напряжение на аноде было равно 110 *в*, я данной геометрии электродов на коллекторе было получено пятно

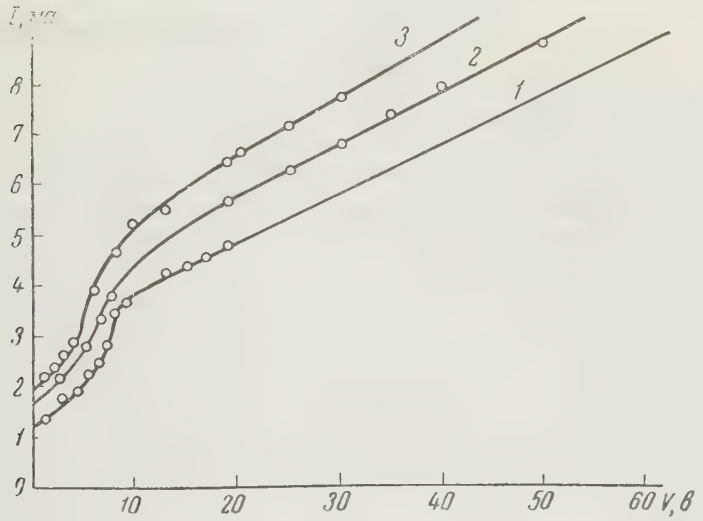


Рис. 6. Изменение вольтамперных характеристик в зависимости от времени работы катода:

1 — время работы катода 10 *час*; *2* — время работы катода 20 *час*; *3* — время работы катода 100—170 *час*

аметра 0,3—0,4 *мм*. При этом ток луча был равен 10 *ма*, что соответствует плотности тока 12 $a/см^2$. Проводимость электронной пушки при м на порядок превышала проводимость лучших электронных пушек, лученных экспериментально, и равнялась $2 \cdot 10^{-5}$ $a/в^{3/2}$.

Следует отметить, что во всех наших экспериментах со сфокусированным лучом наблюдалась слабая подсветка луча, начиная с анодных напряжений 90—100 *в* как при вакууме порядка 10^{-6} *мм* рт. ст., так и при вакууме порядка $1 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. По-видимому, это связано с большой плотностью тока в луче и в связи с этим с повышением вероятности ионизации, так что помимо внешней электромагнитной фокусировки имела место и газовая фокусировка, которая, возможно, сыграла положительную роль при ликвидации у вылетающих электронов разброса по углам.

ВЫВОДЫ

1. Для получения полного тока полого катода необходимо обеспечить условия образования осадка на отверстии, т. е. градиент температуры на его поверхностях, равный 70—100° С, и достаточную пористость крытия.

2. Окончательная активировка катода происходит только после 100 его работы.

3. Активированный катод не чувствителен к ионной бомбардировке, делает весьма эффективным его применение во многих электронных борах.

4. Опробование электронной пушки с полым катодом указывает на спективность его применения в мощных источниках электронных луч-

ков ввиду того, что эффективное эмиттирующее отверстие может быть сделано сколь угодно малым (что, естественно, сильно облегчает задачу фокусировки пучка), а плотность тока в пучке сколь угодно большой. Получена проводимость $2 \cdot 10^{-5}$ $a/в^{3/2}$ при плотности тока в луче $\rho =$ $= 12$ $a/см^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Babcock, D. Holshouser, H. Foerster, Phys. Rev., 1953, 91, 3, 755.
2. H. Huber, D. Charles, Le Vide, 1954, 9, 54, 238.
3. W. Veitz, Naturwissenschaften, 1955, 42, 2.
4. T. N. Chin, J. Appl. Phys., 1957, 28, 6, 744.
5. A. W. Bright, I. S. Thorp, Nature, 1955, 176, 4492, 1079.
6. K. M. Poole, J. Appl. Phys., 1955, 26, 9, 1176.

Физический факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электроники

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МАГНИЯ С БАРИЕМ

Т. М. Лифшиц, Н. Г. Кокина, Н. М. Политова

Спектральная характеристика свежеиспаренного (в вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст.) слоя бария имеет резко выраженный максимум при длине волны $\lambda = 280$—300 *ммк*. Аналогичный максимум обнаруживается и на спектральных кривых магниево-бариевого слоя при содержании бария 5—7% (весовых). Квантовый выход фотоэффекта в максимуме для Mg — Ba-слоя достигает 7% в расчете на падающий и 10% на поглощенный (в массивном слое) свет. Спектральная чувствительность Mg — Ba-слоя, отнесенная к единице поглощенной световой энергии, помимо упомянутого максимума обнаруживает резкий рост квантового выхода, начинающийся при $\lambda = 220$ *ммк*. Ход температурной зависимости электропроводности, вид кривых распределения фотоэлектронов по энергиям, совпадение концов кривых задержки фотоэлектронов для Mg—Ba- и чистометаллического (магниевого или бариевого) фотокатодов, снятых в сферическом конденсаторе с одним и тем же коллектором, а также применимость методики Фаулера к обработке спектральных кривых указывают на металлический характер фотоэмиссионных центров Mg — Ba-фотокатода.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были приведены спектральные характеристики фоточувствительности магниево-бариевых слоев, полученных испарением в вакууме на стеклянную подложку сплавов магния с барием с различным содержанием компонент. Было показано, что названные слои при достижении в них концентрации бария до одного или нескольких процентов приобретают высокую чувствительность в ультрафиолетовой области спектра с ярко выраженным максимумом в области длины волны $\lambda = 280$—300 *ммк*.

Такие свойства в значительной мере необычны для металлического фотокатода, поэтому, естественно, существенный интерес представляла задача более детального исследования обнаруженных особенностей фотоэлектронной эмиссии магниево-бариевого катода.

В этом направлении были предприняты исследования условий формирования фоточувствительного магниево-бариевого слоя, температурной зависимости электропроводности, распределения фотоэлектронов по энергиям, а также зависимости поглощения в массивном слое от длины волны.

Перечисленные эксперименты имели целью установить характер эмитирующего слоя (металл или полупроводник) и получить данные, которые свидетельствовали бы в пользу поверхностных либо объемных представлений о фотоэффекте в металлах.

Ниже излагаются методика экспериментов и полученные результаты.

1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Магниево-бариевый фотокатод с высокой фоточувствительностью может быть получен двумя путями: либо испарением в высоком вакууме предварительно приготовленного (в нейтральной атмосфере) сплава магния с барием, либо одновременным испарением чистых магния и бария на стеклянную подложку из раздельных испарителей.

Наилучшие результаты получались при использовании магниево-бариевых сплавов с содержанием бария от 30 до 40%. Было замечено, что чувствительность катодов зависит от структуры исходного сплава. Сплавы с разрыхленной крупнокристаллической структурой давали существенно худшие результаты по сравнению со сплавами монолитной структуры. Методами нефелометрического и спектрального анализов * было установлено, что наибольшей чувствительностью, достигающей для $\lambda = 290$ *ммк* 17*мка/мвт* (что соответствует квантовой эффективности 7% в расчете на падающее излучение), обладают фотокатоды, содержащие 5—7% (весовых) бария.

На рис. 1 показаны кривые спектральной чувствительности (в электронах на квант падающего света) для слоев чистых магния (кривая *1*)

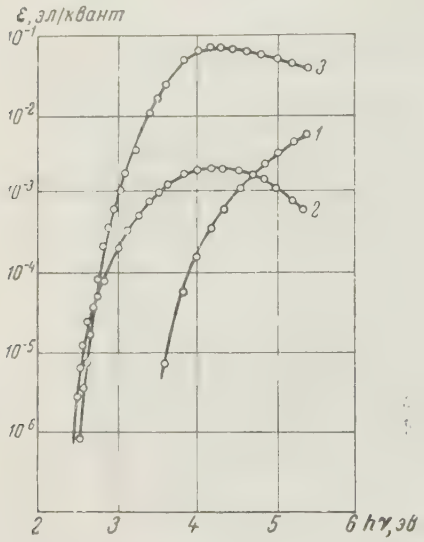


Рис. 1

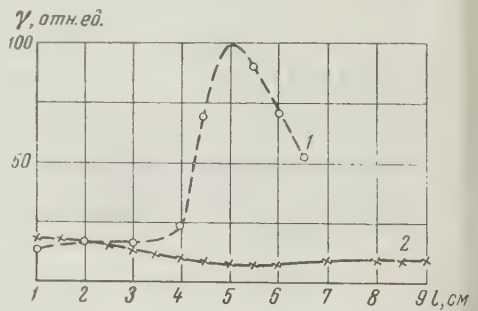


Рис. 2

Рис. 1. Спектральная чувствительность фотокатодов:

1 — чистый магний; *2* — чистый барий; *3* — магниево-бариевый фотокатод (5% Ba)

Рис. 2. Фоточувствительность магниево-бариевых слоев с различной концентрацией компонент:

1 — одновременное испарение магния и бария; *2* — испарение бария на массивную магниевую подложку. По оси абсцисс отложено расстояние *l* вдоль катода от его начала со стороны испарителя бария. Максимум на кривой *1* соответствует концентрации Ba 5%

и бария (кривая *2*), а также для магниево-бариевого фотокатода (кривая *3*). Все три слоя получены в вакууме $(1—2) \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. **. Измерения произведены непосредственно вслед за испарением слоя (время измерений $\leqslant 5$ *мин*). Чистота использованного магния — 99,999%, бария — 99,98%. Обращает на себя внимание то, что чистый барий так же обнаруживает селективность чувствительности (эти данные расходятся с результатами, полученными в [2]), как и магниево-бариевый слой, причем вид спектральных кривых обоих материалов подобен, однако абсолютная величина чувствительности во втором случае намного больше, чем в первом.

При получении магниево-бариевого фотокатода раздельным испарением компонент слои магния и бария наносились на кварцевую пластинку в виде двух встречных клиньев, что позволяло получать в катоде, следуя методу, разработанному С. А. Векшинским [3], всевозможные концентрации компонент.

Как оказалось, слой с хорошей чувствительностью удается получить только в том случае, если испарять Mg и Ba одновременно (кривая *1* на рис. 2), причем наибольшая чувствительность соответствует тем же 5—7%

* Авторы благодарны Н. М. Сентюриной и В. И. Сидорову за разработку методов микроопределений бария для настоящей работы.

** Авторы выражают благодарность М. А. Поляковой за разработку методики испарения металлов в сверхвысоком вакууме и за участие в измерениях.

Ba в катоде. Из-за трудности подбора режима одновременного испарения компонент чувствительность катодов при таком их получении оказывалась меньше, чем при испарении из сплава, однако по порядку величины (3—4 *мка/мвт*) соответствовала Mg—Ba-фотокатоду.

Если же наносить слой бария на предварительно нанесенную испарением массивную магниевую подложку, то чувствительности, характерной для Mg—Ba-фотокатода, не получается и она остается равной фоточувствительности чистых Mg и Ba в соответствующих участках клина (кривая *2* на рис. 2).

Таким образом, свойства Mg—Ba-фотокатода не могут быть отнесены за счет пленки бария на магниевой поверхности. Нельзя предполагать также, что здесь может играть какую-то роль окисление поверхностного слоя бария, так как, во-первых, те же результаты, что и на Mg—Ba, должны были бы получиться и в случае чистого бария, что на самом деле не имеет места, и, во-вторых, результаты измерений, проведенных на свежих пленках в вакууме $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст., совпадают с результатами, полученными и сохраняющимися стабильно в вакууме 10^{-7} *мм* рт. ст.

Сказанное позволяет сделать вывод, что свойства магниево-бариевого фотокатода следует связывать с объемным расположением бария в магнии в виде смеси или сплава.

Необходимо отметить, что приведенные результаты получались на многих десятках образцов, причем, как уже отмечалось, не было замечено каких-либо изменений при переходе от вакуума $(1—2) \cdot 10^{-9}$ к вакууму 10^{-7} *мм* рт. ст.

2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ Mg — Ba-ФОТОКАТОДА

При исследовании температурной зависимости электропроводности Mg—Ba-слоев необходимо было иметь в виду, что вследствие разных скоростей испарения магния и бария из сплава при нанесении слоя первоначально может образовываться чистомагниевый подслой, который лишь

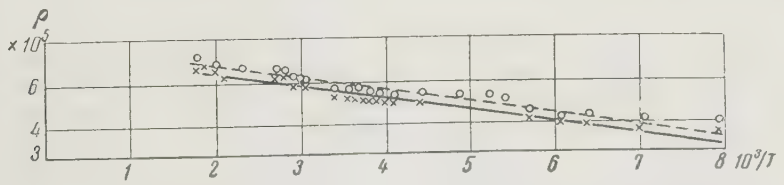


Рис. 3. Температурный ход удельного сопротивления двух магниево-бариевых слоев, полученных последовательным испарением из одной навески

последствии, после того как испаряемая навеска в достаточной степени обогатится барием, приобретает необходимый для обеспечения должной фоточувствительности состав.

Для исключения ошибок, могущих возникнуть по этой причине, измерения проводились сразу на двух слоях, полученных последовательно в процессе непрерывного испарения одной и той же навески. Результаты представлены на рис. 3, где две кривые относятся к упомянутым двум последовательно нанесенным слоям. Эти результаты показывают, что оба слоя ведут себя в отношении электропроводности одинаково и так, как это свойственно металлам. Температурный коэффициент электропроводности в интервале температур от —180 до 300° С отрицателен и постоянен, а удельная электропроводность составляет величину порядка $(2—5) \cdot 10^4$ *ом·см*. Фоточувствительность обоих слоев также, как правило, получалась примерно одинаковой.

3. КРИВЫЕ ЗАДЕРЖКИ ФОТОТОКА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

Кривые задержки фототока исследовались в сферическом конденсаторе с взаимозаменяемыми катодами. Это позволяло сравнивать результаты для Mg — Ba-фотокатода с аналогичными результатами для заведомо чистых металлических катодов (магниевых или бариевых). Кривые

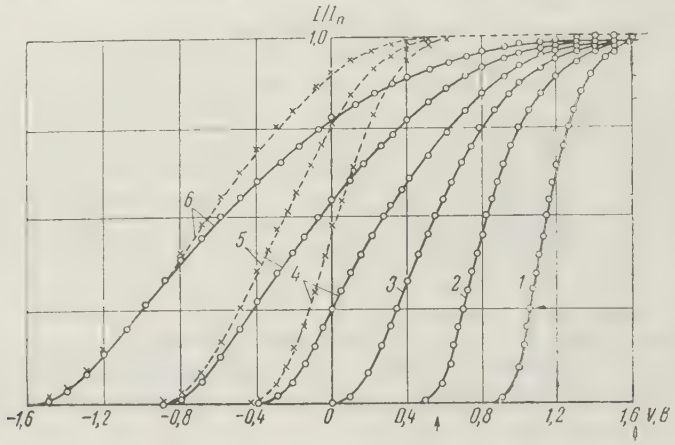


Рис. 4. Кривые задержки для Mg — Ba- (сплошные) и Mg-(пунктирные) фотокатодов, снятые в одном приборе:

1 — λ = 400 ммк; *2* — λ = 350 ммк; *3* — λ = 310 ммк; *4* — λ = 280 ммк; *5* — λ = 250 ммк; *6* — λ = 220 ммк

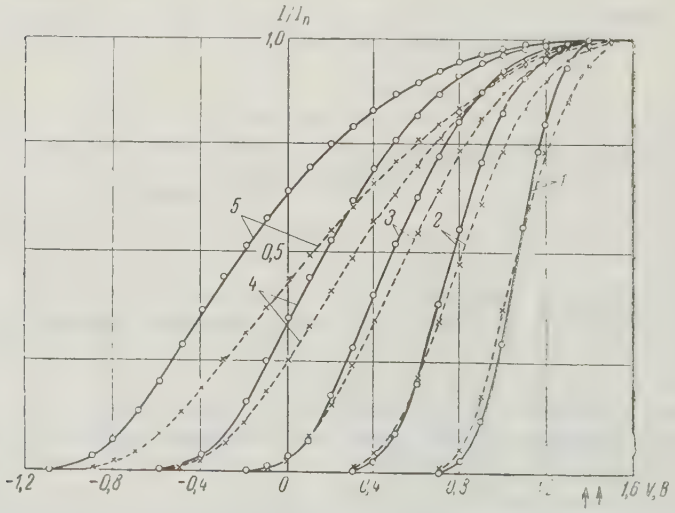


Рис. 5. Кривые задержки для Mg — Ba- (сплошные) и Ba-(пунктирные) фотокатодов, снятые в одном приборе. Номера кривых соответствуют рис. 4.

задержки для Mg — Ba-(сплошные) и Mg-(пунктирные) фотокатодов приведены на рис. 4; аналогичные кривые для прибора, содержавшего Mg — Ba- и Ba-фотокатоды, представлены на рис. 5. Фотоэлектрическая работа выхода, определенная из этих кривых, оказалась равной: для Mg — Ba 2,45 ±0,05 эв, для Mg 3,42 ±0,05 эв, для Ba 2,40 ±0,05 эв.

Концы кривых задержки, снятых в приборах с одним и тем же коллектором, оказались совпадающими для Mg — Ba-фотокатода и каждого из чистометаллических катодов. Поскольку точность измерений обеспечивала регистрацию такого совпадения в пределах $\pm 0{,}05$ *эв*, можно считать, что в Mg—Ba-фотокатоде фотоэлектрическая работа выхода совпадает с термоэлектронной по крайней мере с указанной точностью. Вместе

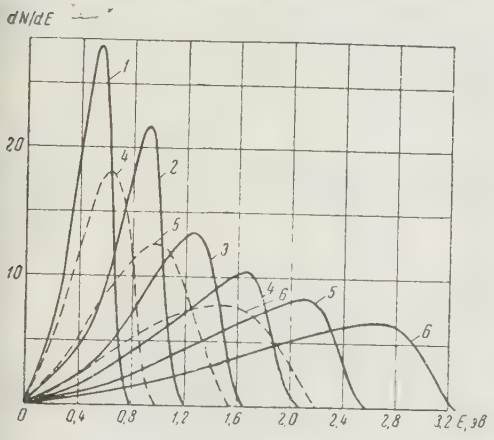


Рис. 6. Кривые распределения фотоэлектронов по энергиям для Mg — Ba-(сплошные) и Mg-(пунктирные) фотокатодов. Номера кривых соответствуют рис. 4

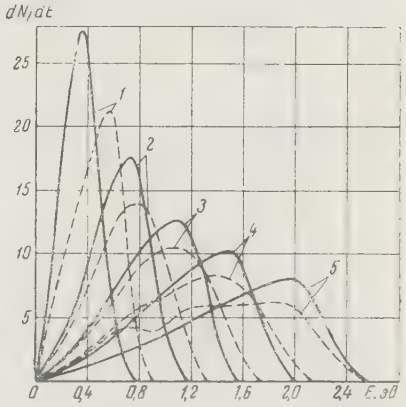


Рис. 7. Кривые распределения фотоэлектронов по энергиям для Mg—Ba- и Ba-фотокатодов. Номера кривых соответствуют рис. 4

с отрицательной и малой величиной температурного коэффициента электропроводности и большим значением самой электропроводности это указывает на отсутствие запрещенной зоны в фотокатоде; иначе говоря на то, что этот катод — металл.

Интересные особенности обнаруживают кривые распределения фотоэлектронов по энергиям, полученные дифференцированием приведенных выше кривых задержки. Здесь при сравнении кривых распределения для магниево-бариевого фотокатода с чистыми магнием и барием (рис. 6 и 7) обращает на себя внимание прежде всего существенный сдвиг максимума распределения для Mg — Ba в сторону бо́льших энергий электронов, который увеличивается по мере увеличения энергии квантов света. Это особенно заметно на рис. 8, где длины волн для Mg выбраны таким образом, чтобы ширина каждой из кривых распределения ($h\nu' - \varphi_{Mg}$) совпадала с одной из кривых для Mg—Ba-фотокатода ($h\nu - \varphi_{Mg-Ba}$). По мере увеличения энергии квантов света кривые распределения электронов по энергиям с Mg—Ba-фотокатода все более деформируются, обнаруживая преобладание быстрых фотоэлектронов.

Помимо отмеченных особенностей, на кривых распределения для бария, начиная с длины волны $\lambda = 280$ *ммк* ($h\nu = 4{,}43$ *эв*) и для более коротковолнового света, наблюдается минимум в области энергий около 0,9 *эв*. По мере уменьшения длины волны минимум становится все более отчетливо выраженным, а доля быстрых фотоэлектронов уменьшается.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вид кривых распределения фотоэлектронов по энергиям с Mg — Ba-фотокатода, совпадение концов кривых задержки, снятых на этом катоде и на чистых металлах, а также характер температурной зависимости электропроводности заставляют нас отвергнуть первоначальное предположение о неметаллическом характере фотоэмиссионных центров Mg —

Ba-фотокатода и считать этот фотокатод металлом. Об этом говорит также и то, что на ряде образцов катодов удалось получить хорошее совпадение экспериментальной кривой $\lg \gamma/T^2$ с теоретической кривой Фаулера (рис. 9), хотя на отдельных экземплярах катодов такое совпадение имело место лишь в ограниченной области длин волн. Работа выхода,

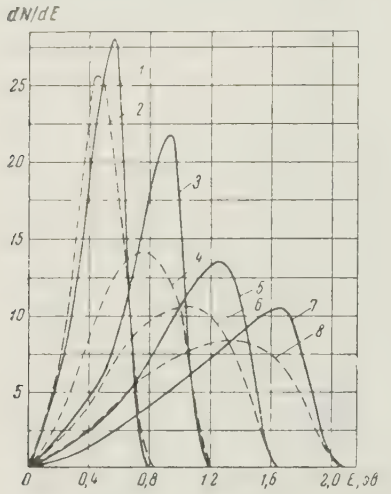


Рис. 8

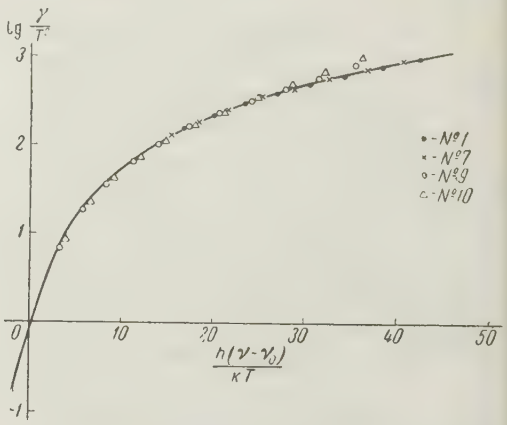


Рис. 9

Рис. 8. Сравнение кривых распределения фотоэлектронов по энергиям с Mg — Ba- (сплошные кривые) и Mg-(пунктирные кривые) фотокатодов при одинаковой их ширине. Длины волн:

1—400 *ммк*; *2*—298 *ммк*; *3*—350 *ммк*; *4*—267 *ммк*; *5*—310 *ммк*; *6*—243 *ммк*; *7* —280 *ммк*; *8* —225 *ммк*

Рис. 9. Сравнение функции $\lg \frac{\gamma}{T^2}$ для Mg — Ba-фотокатода с функцией Фаулера. Сплошная кривая — теоретическая. Экспериментальные точки разной формы относятся к различным образцам фотокатодов

определенная по сдвигу кривых, оказалась равной 2,5—2,6 *эв* для разных образцов Mg — Ba-катода. Его необычные для металлов свойства могут быть, как нам представляется, объяснены, если исходить из следующих представлений.

Вид спектральных характеристик Mg — Ba и Ba подобен, с той разницей, что абсолютная величина чувствительности в случае Mg — Ba во много раз превосходит чувствительность чистого Ba. Подобно тому, как в гидридно-щелочных фотоэлементах обработка водородом сильно увеличивает фотоэлектрическую чувствительность щелочных металлов, не изменяя формы их спектральных характеристик, так и барий в смеси с магнием, сохраняя форму спектральной чувствительности, сильно увеличивает абсолютную ее величину. Следуя недавно опубликованной работе Дойля [4], можно представить себе барий находящимся в магнии в виде коллоидальных частиц, с линейными размерами, много меньшими длины волны, и, возможно, окруженных пленкой интерметаллида. Фотоэффект с таких частиц пропорционален квадрату напряженности электрического поля внутри частицы E'. Это поле может быть выражено через электрическое поле световой волны вне частицы (E) следующим образом:

$$E' = \frac{E}{1 + (n^2 - 1)\frac{P}{4\pi}},$$

где n — коэффициент преломления металла; P — коэффициент депо-

ризации, зависящий от геометрии частиц. Для сферических частиц = $4\pi/3$. Классическое значение для n равно

$$n^2 = 1 + 4\pi N\alpha - \frac{4Ne^2}{m^*\omega^2},$$

е α — поляризация атомного остатка; N — концентрация свободных ектронов; m^* - эффективная масса электрона. Легко видеть, что если енебречь поляризуемостью α, то E' достигает максимума при

$$\omega_0 = \left(\frac{4\pi Ne^2}{3m^*}\right)^{1/2}. \qquad (1)$$

начение ω_0 должно, вследствие наличия затухания, соответствовать ксимуму поглощения света и максимуму фотоэмиссии.

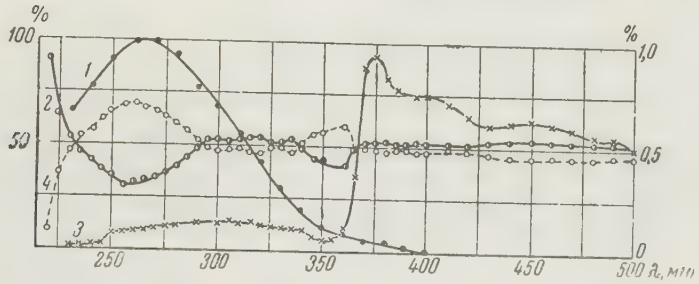


Рис. 10. Сравнение спектральной кривой фоточувствительности Mg — Ba-фотокатода с кривой оптического поглощения:

1 — фототок на единицу падающей энергии; *2* — отражение; *3* — пропускание; *4* — поглощение света. Масштаб для кривых *1,2,4* — слева, для кривой *3* — справа

Если подставить в (1) концентрацию электронов в барии ($3{,}2\cdot 10^{22}$ *см*$^{-3}$) принять $m^* = m$, то получим для значения $\hbar\omega_0$, соответствующего максимуму фоточувствительности, величину $\hbar\omega_0 = 3{,}9$ *эв*, т. е. $\lambda_0 = 315$ *ммк*.

Экспериментально максимум на спектральной характеристике наюдается при длинах волн от 280 до 300 *ммк*. Учитывая сделанное допуение относительно эффективной массы электрона в барии, а также то, о форма частиц может отличаться от сфеической, следует считать соответствие приденных значений λ_0 достаточно хорошим.

Интересно сравнить спектральную кривую ототока с Mg — Ba-фотокатода с кривой оптического поглощения. На рис. 10 представлены кривые фототока (*1*), отражения (*2*), пропускания (*3*) и поглощения (*4*) света в массивном магниево-бариевом слое. Из кривых видно, что максимум фототока действительно соответствует максимуму поглощения света, а в более коротковолновой области спад фототока объясняется тем, что металл перестает поглощать свет. Если определять квантовый выход фотоэффекта на единицу поглощенной в массивном слое магниево-бариевого фотокатода энергии, то, как видно из рис. 11, для длины волны $\lambda = 280$ *ммк* он составляет 4,5% (10 *мка/мвт* — катод средней чувствительности), а для $\lambda = 220$ *ммк* — 22% (40,5 *мка/мвт*). Столь большой квантовый выход, по нашему мнению, нельзя объяснить с точки зрения представлений о поверхностном фотоэффекте, поскольку количество света, поглощаемое в поверхностных слоях металла, недостаточно для его реа-

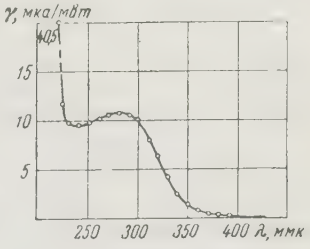


Рис. 11. Спектральная чувствительность Mg — Ba-фотокатода, рассчитанная на единицу поглощенной в катоде энергии

лизации. На объемный характер фотоэффекта указывает также относительное увеличение количества быстрых фотоэлектронов с уменьшением длины волны (рис. 6—8), которое мы, так же как и Томас [5], связываем с зависимостью глубины выхода фотоэлектронов от их энергии (чем больше энергия фотоэлектронов, тем меньше глубина их выхода).

Такая зависимость глубины выхода электронов из металла от их энергии связана, по-видимому, с возникновением характеристических потерь энергии за счет возбуждения плазменных колебаний, частота которых могла бы быть оценена, если бы удалось проследить ход кривых поглощения света в более коротковолновом ультрафиолете.

Изложенное приводит нас к представлению об объемном характере фотоэффекта в магниево-бариевом фотокатоде и о связи максимума фотоэффекта с максимумом поглощения света в катоде, объясняемом его структурными особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Лифшиц, Н. Г. Кокина, Радиотехника и электроника, 1958, 3, 9 1199.
2. L. Apker, E. Taft, J. Dickey, Phys. Rev., 1951, 84, 508.
3. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов ГИТТЛ, 1944.
4. W. T. Doyle, Proc. Roy. Soc., 1959, 74, 475, p. 1.
5. H. Thomas, Z. Phys., 1957, 147, 395.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА

1960 № 8

КИНЕТИКА ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ С ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Н. Г. Находкин, В. А. Романовский

Методом клина исследована вторичная эмиссия пленок KCl, Ge, Sb, Be на различных подложках. На толщинных кривых $\delta(d)$ обнаружены две характерные толщины $d_{1\ эф}$ и $d_{2\ эф}$, связанные с пробегами вторичных и первичных электронов. Проведено электронно-микроскопическое исследование структуры пленок KCl на различных подложках. Качественно исследована зависимость $d_{1\ эф}$ и $d_{2\ эф}$ от угла падения первичных электронов. Полученные результаты объясняются процессами отражения электронов в исследуемом слое и подложке. Даны рекомендации по выбору подложек для исследования $d_{1\ эф}$ и $d_{2\ эф}$. Измерение величины $d_{2\ эф}$ на KCl позволило найти закон торможения первичных электронов, оказавшийся весьма близким к виддингтоновскому.

В 1953 г. одним из авторов [1] было обнаружено, что толщинные кривые вторичной эмиссии имеют наряду с первой [2] вторую характерную толщину, которая определяется замедлением изменения коэффициента вторичной эмиссии с ростом толщины исследуемого слоя. Эти толщины мы в дальнейшем будем называть $d_{1эф}$ и $d_{2эф}$. Было установлено экспериментально, что толщина $d_{1эф}$ не зависит от энергии первичных электронов V_p, тогда как толщина $d_{2эф}$ увеличивается с ростом V_p. Наличие двух характерных толщин на толщинной кривой вторичной эмиссии позволило объяснить известный в литературе разнобой по поводу зависимости эффективной глубины от энергии первичных электронов [1]. Действительно, снимая недостаточно часто экспериментальные точки в области толщин $d_{1эф} < d < d_{2эф}$, можно первую характерную толщину $d_{1эф}$ и не заметить.

Для объяснения вида экспериментальной толщинной кривой вторичной эмиссии была выдвинута гипотеза о том, что изменение коэффициента вторичной эмиссии в области $d > d_{1эф}$ определяется вкладом диффундирующих назад электронов из подложки и исследуемого слоя.

В последующих работах [3] нам удалось, удачно выбрав пары исследуемых веществ подложки и слоя, еще раз подтвердить существование двух характерных для вторичной эмиссии толщин $d_{1эф}$ и $d_{2эф}$. Полученные результаты теперь можно объяснить следующим образом. Изменение коэффициента вторичной эмиссии в области толщин $d \leqslant d_{1эф}$ связано с участием все более толстых слоев в образовании вторичных электронов, которые могут выходить из твердого тела в вакуум, так что $d_{1эф}$ есть величина, характеризующая условия движения вторичных электронов. Это, по-видимому, будет справедливо для таких энергий V_p, при которых слои толщиной $d_{1эф}$ простреливаются первичными электронами. В интервале толщин $d_{1эф} < d < d_{2эф}$ величина экспериментально измеренного коэффициента вторичной эмиссии исследуемого слоя на подложке должна определяться, с одной стороны, количеством вторичных электронов, образованных в исследуемом слое вещества, а с другой — частью отраженных назад первичных электронов в подложке ($r_{подл}$) и в слое ($r_{сл}$), а также образованными ими на своем обратном пути к поверхности вторичными

электронами. При этом следует помнить, что по мере увеличения толщины исследуемого слоя вклад отраженных в подложке электронов убывает, а отраженных в слое — растет. Таким образом, в зависимости от рода подложки и слоя (в зависимости от того, что больше $r_{подл}$ или $r_{сл}$) должно получиться несколько характерных видов толщинных зависимостей вторичной эмиссии. Если $r_{подл} < r_{сл}$, то для $d_{2эф} > d > d_{1эф}$ мы должны получать второе возрастание коэффициента вторичной эмиссии δ. Если $r_{подл} > r_{сл}$ — второе спадание δ и, наконец, в случае $r_{подл} \simeq r_{сл}$ — отсутствие второго изменения δ.

В настоящей работе, которая является продолжением наших предыдущих исследований, мы произвели попытку еще раз проверить изложенные выше соображения относительно толщинных зависимостей вторичной эмиссии, чтобы затем, выбирая удобные пары веществ подложки и слоя, получать некоторые сведения о кинетических факторах электронов во вторичной эмиссии.

Большинство измерений проводилось в отпаянных лампах, вакуум в которых можно получать лучше, чем 10^{-8} *мм* рт. ст., при помощи титанового насоса и манометра Альперта. Для исследований использовалась предложенная Н. Д. Моргулисом [4] методика клина. Клинообразные слои исследуемого вещества конденсировались в вакууме на предварительно изготовленную или обработанную в тех же вакуумных условиях подложку. Толщины слоев определялись в одних случаях расчетным путем из геометрии и веса навески, в других — по положению интерференционных полос равной толщины *. Измерения коэффициента вторичной эмиссии диэлектриков и полупроводников производились методом одиночных импульсов [5], а на металлах — методом постоянного тока. Длительность импульсов, а также величина первичного тока подбирались такими, чтобы не было заметной зарядки поверхности. Вид вольтамперных кривых, форма импульса, а также хорошее совпадение измеренных значений δ с известными из литературы указывает на отсутствие зарядки поверхности и является некоторым критерием правильности работы нашей измерительной схемы (более подробно изложено в [3]).

Для проверки изложенных выше соображений относительно природы толщинной зависимости вторичной эмиссии необходимо было исследовать все три возможных комбинации подложки и слоя, помня при этом, что для каждой комбинации может быть еще два типа кривых в зависимости от того, что больше — коэффициент вторичной эмиссии подложки или исследуемого слоя.

Из литературы известно, что доля диффундирующих назад электронов (r) увеличивается с ростом «среднего» атомного номера вещества [6]. Это облегчает выбор пар веществ для каждого из трех случаев. К первой группе веществ будем относить те пары веществ, у которых $r_{подл}$ меньше $r_{сл}$, т. е. те, у которых атомный номер вещества подложки ($Z_{подл}$) меньше атомного номера слоя ($Z_{сл}$). Такими веществами в нашей работе были выбраны KCl на бериллиевой подложке и сурьма на окисленном алюминии, толщинные кривые которых приведены на рис. 1 и 2. Ко второй группе будем относить те пары веществ, у которых $r_{подл} > r_{сл}$, т. е. $Z_{подл} > Z_{сл}$. KCl на золотой подложке и бериллий на стеклянной подложке, исследованные нами, удовлетворяют этому условию. Соответствующие толщинные кривые вторичной эмиссии этих веществ приведены на рис. 3 и 4. Представителем третьей группы веществ, у которых $r_{подл} \simeq r_{сл}$, т. е. $Z_{подл} \simeq Z_{сл}$, был выбран слой германия на стеклянной подложке, толщинные кривые которого приведены на рис. 5.

---

* В последнем случае определения толщин для KCl на Au и Be учитывались потери фазы при отражении, измерения которых были проделаны М. Т. Костышиным. Авторы пользуются случаем выразить ему благодарность.

Как видно из этих рисунков, во всех случаях оправдывается предсказанный из общих соображений качественный ход кривых. На рис. 1 и 2 виден второй рост коэффициента вторичной эмиссии для $d_{1эф} < d < d_{2эф}$ (группа 1), на рис. 3 и 4 заметно второе уменьшение δ при соответствую-

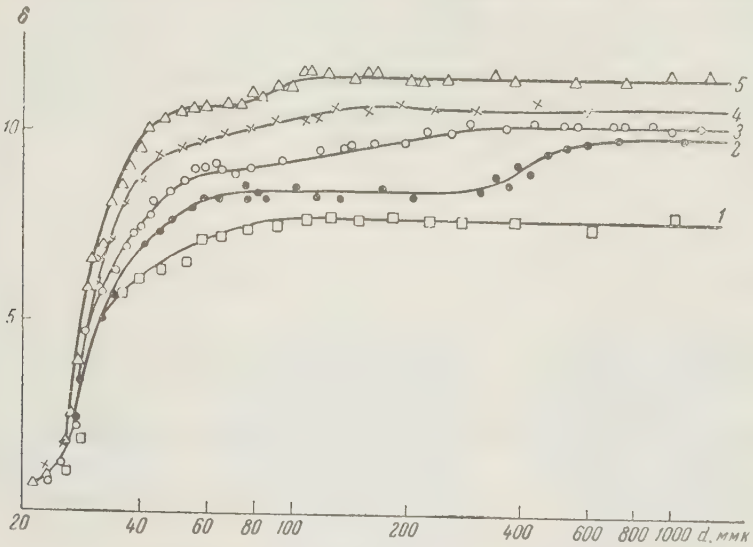


Рис. 1. Зависимости $\delta(d)$ для слоя KCl на бериллиевой подложке при разных V_p:

1—480 *в*; *2*—6000 *в*; *3*—4900 *в*; *4*—4000 *в*; *5*—3000 *в*

щих толщинах (группа 2) и, наконец, отсутствие второго изменения δ на слоях германия на стекле (группа 3), когда $r_{подл} \simeq r_{эф}$. Эти факты подтверждают высказанную ранее [1, 3] гипотезу о том, что изменение коэффициента вторичной эмиссии в области толщин $d > d_{1эф}$ связано с изменением доли диффундирующих назад первичных электронов и образованных ими вторичных, а само значение $d_{2эф}$ является величиной, равной половине пробега первичного электрона данной энергии в слое исследуемого вещества.

В настоящее время эти выводы подтверждены в работах других авторов [7]. Однако для окончательного установления справедливости изложенных соображений необходимо убедиться в том, что в области толщин $d \simeq d_{2эф}$ структура пленок не зависит от рода использованных

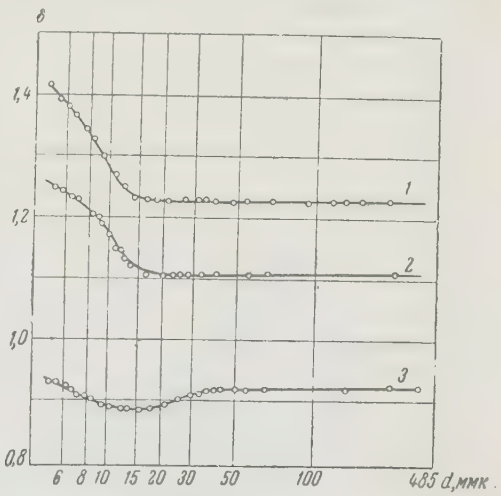


Рис. 2. Толщинные кривые $\delta(d)$ для сурьмы на окисленном алюминии:

1—800 *в*; *2*—1300 *в*; *3*—2500 *в*

подложек, так как структурные изменения пленок могут быть одной из причин изменения δ [8]. Хотя при толщинах порядка 100 *ммк* и больше вряд ли подложка может оказывать заметное влияние на структуру пленок, тем не менее необходимы непосредственные опыты, в которых исследовалась бы структура таких пленок. Из литературы [9] и нашей преды-

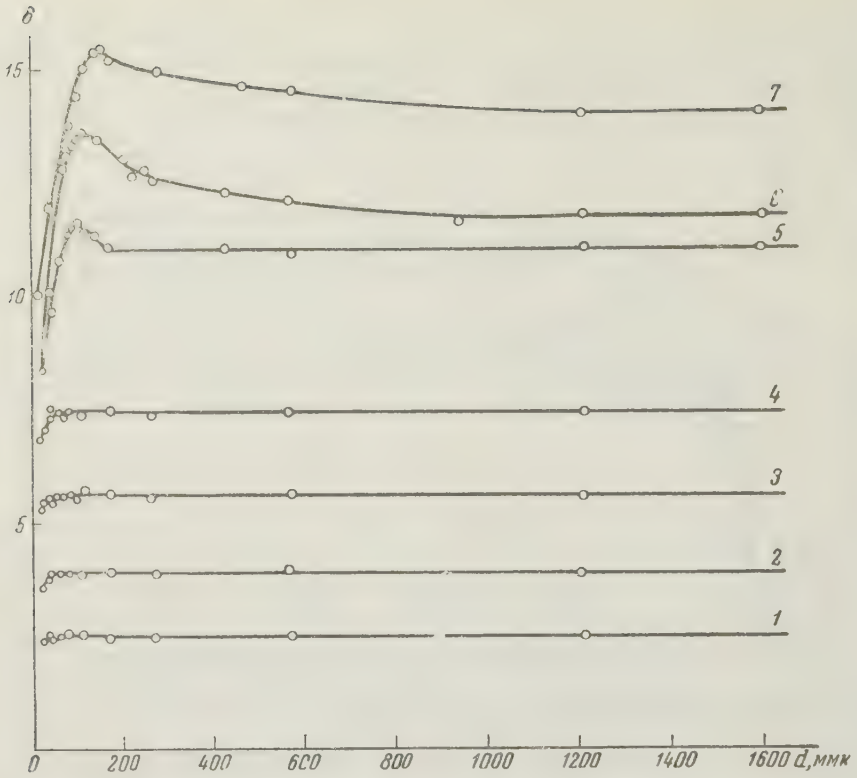


Рис. 3. Толщинные кривые $\delta(d)$ для KCl на Au при различных V_p:
1—50 *в*; *2*—100 *в*; *3*—200 *в*; *4*—400 *в*; *5*—1150 *в*; *6*—2050 *в*; *7*—4000 *в* (кривая *5* сдвинута вверх на $\Delta\delta = 1$, кривая *6* — на $\Delta\delta = 2$, кривая *7* — на $\Delta\delta = 6{,}5$)

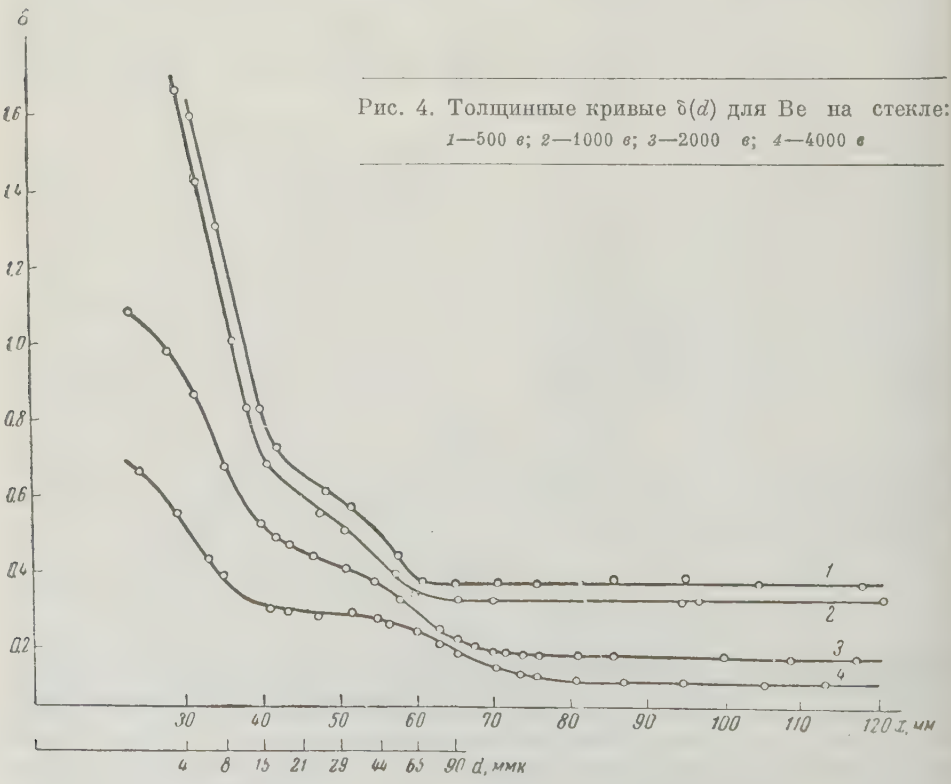


Рис. 4. Толщинные кривые $\delta(d)$ для Be на стекле:
1—500 *в*; *2*—1000 *в*; *3*—2000 *в*; *4*—4000 *в*

цей работы [10] известно, что напыленные германиевые слои при толнах больше 10 *ммк* — сплошные. Для пленок KCl такие данные нам не ли известны, и поэтому мы попытались исследовать их структуру электронном микроскопе методом угольных реплик. Оказалось, что зависимо от рода подложки Be, Au, Ag, Cr в области толщин 100 *ммк* структура получается одна и та же и примерно одинаково

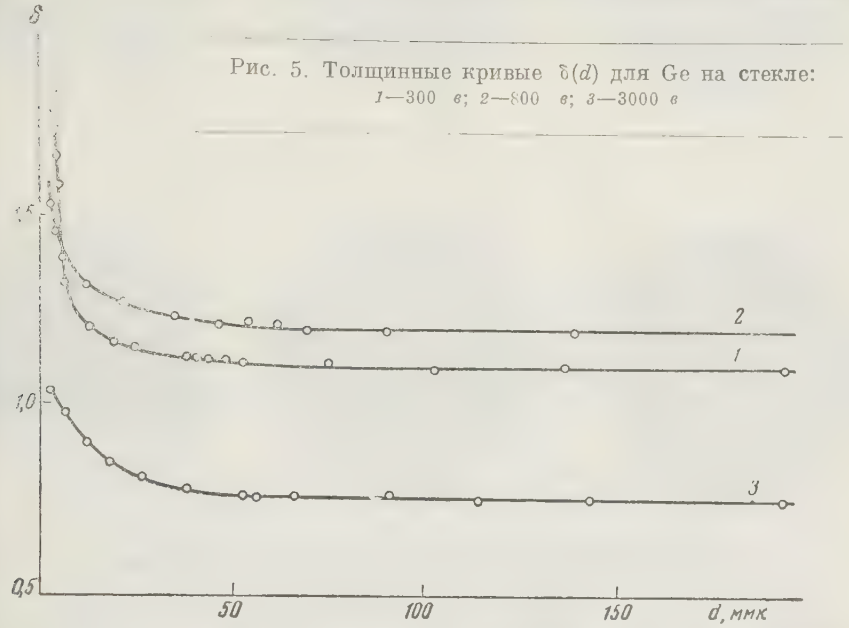


Рис. 5. Толщинные кривые $\delta(d)$ для Ge на стекле:
1—300 *в*; *2*—800 *в*; *3*—3000 *в*

меняется с изменением d. На рис. 6 приведены для иллюстрации характерные снимки слоев KCl на золотой и бериллиевой подложках для ух толщин 0,35 и 2,5 *мк*. Исследование профиля слоев KCl, напыленго на стеклянную нить, а также исследование профиля того же самого оя при помощи сложенного пополам угольного отпечатка (по методике, изкой к описанной в [11]) показали, что неровности на поверхности ких пленок не превышают 0,1—0,2 ее толщины.

Таким образом, было подтверждено, что изменение коэффициента вторичной эмиссии в области толщин $d > d_{1\,эф}$ не связано со структурными изменениями, так как на различных подложках получается качественно различный ход кривых $\delta(d)$ при примерно одинаковых структурных особенностях пленок.

Большой интерес представляет исследование величин $d_{1\,эф}$ и $d_{2\,эф}$, как первая из них должна зависеть от условий движения возбужденных вторичных электронов, а вторая непосредственно связана с пробегом первичного электрона данной энергии. Для исследования $d_{1\,эф}$ выгодно выбирать вещества подложки и слоя такими, чтобы их коэффициенты вторичной эмиссии были различными, а $r_{подл}$ и $r_{сл}$ были одинаковыми, тогда как для определения $d_{2\,эф}$ данного слоя нужно выбрать подложку с коэффициентом r, отличным от $r_{сл}$. С этой точки зрения для определения $d_{эф}$ мы можем пользоваться слоями KCl на бериллиевой подложке и слоями на стекле. Если воспользоваться опытными данными для KCl на Be и построить зависимость $\lg d = f(\lg V_p)$, как это сделано на рис. 7, то точки для $V_p \geqslant 3000$ *в* ложатся на прямую линию с тангенсом угла наклона, примерно равным 2,2. Так как пробег первичного электрона l_1 равен $d_{2\,эф}$, то $l_1 \sim k V_p^{2.2}$, т. е. для пробега первичного электрона этих энергий выполняется закон Виддингтона. Коэффициент k из опыта оказался равным приблизительно 18 $кв^{-2}$ *ммк*. Если воспользоваться значением константы Виддингтона для Ni из работы Террила [12]: $1/k_{Ni} = 3{,}5 \cdot 10^{12}\ в^2 см^{-1}$

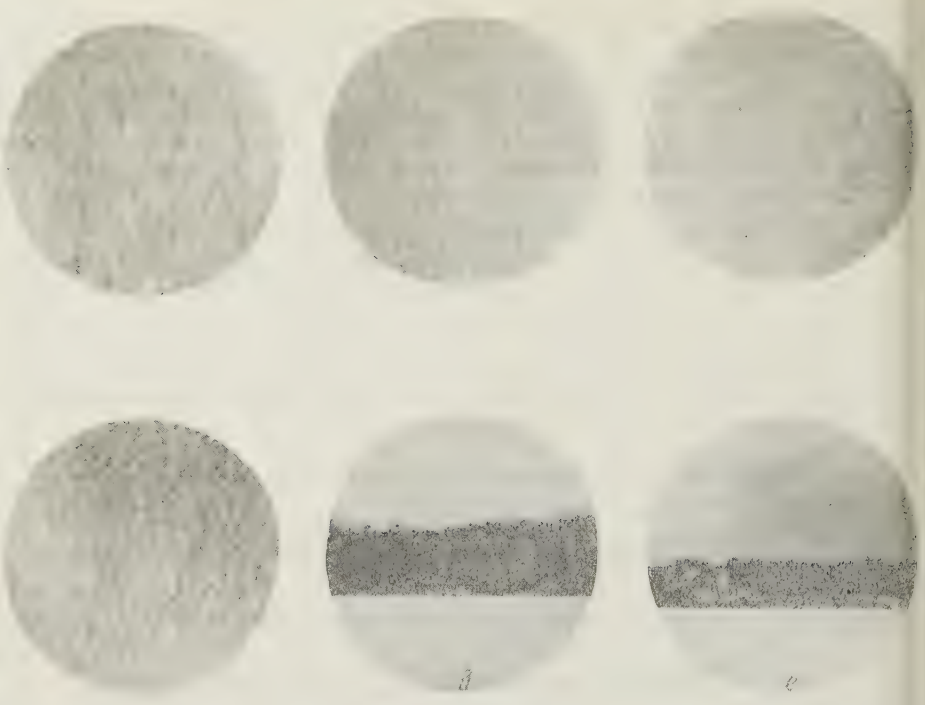


Рис. 6. Электронные микрофотографии пленок KCl различной толщины на подложках из Be и Au (× 7500):

а — KCl на Be, $d = 2{,}5$ *мк*; *б* — KCl на Au, $d = 2{,}5$ *мк*; *в* — KCl на Be, $d = 0{,}35$ *мк*; *г* — KCl на Au, $d = 0{,}35$ *мк*; *д* — профиль структуры пленки $d = 2$ *мк*; *е* — профиль структуры угольной реплики, снятой с пленки KCl, $d = 2$ *мк*

и пересчитать на плотность KCl ($\rho_{Ni} = 8{,}8$ *г см*$^{-3}$; $\rho_{KCl} = 1{,}97$ *г см*$^{-3}$), то для k_{KCl} получается цифра $\sim 12{,}7$ *кв*$^{-2}$ *ммк*, совпадающая по порядку величины со значением k, полученным из опыта.

Естественно теперь проверить, как изменяются $d_{1эф}$ и $d_{2эф}$ с изменением угла падения первичных электронов Θ. Угол Θ отсчитывается относительно нормали к мишени.

В рамках изложенной выше гипотезы относительно $d_{1эф}$ и $d_{2эф}$ следует, что первая величина не должна зависеть от угла падения первичных электронов, тогда как вторая должна уменьшаться с ростом Θ. Это уменьшение легко можно вычислить из геометрических соображений, считая, что путь первичных электронов в веществе почти прямолинейный и зависит только от V_p.

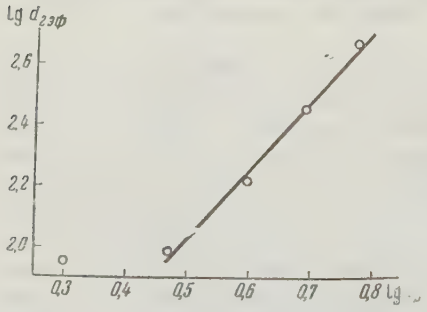


Рис. 7. Зависимость $\lg d_{2эф} = f(\lg V_p)$ для KCl на Be

Тогда

$$d_{2\,эф\,\Theta} = \frac{d_{2\,эф\,\Theta=0}}{1 + \frac{1}{\cos\Theta}}. \qquad (1$$

Соответствующие опыты с напыленными слоями KCl осуществить не удалось, так как шероховатость слоя оказалась достаточной, чтобы «смазать» угловую зависимость коэффициента вторичной эмиссии. Удобными для этой цели оказались слои Be на стекле. Эти слои были достаточно гладкими, чтобы получалась хорошо известная зависимость δ от Θ [13]

[$\ln \delta \simeq \gamma(1-\cos\vartheta)$]. Тангенс угла наклона прямой γ увеличивается с ростом V_p от 300 до 2000 *в* от 1,5 до 4, оставаясь далее почти неизменным, что согласуется с результатами аналогичных измерений на Li, описанных в [14].

На рис. 8 приведены соответствующие толщинные кривые $\delta(d)$, снятые для бериллиевого слоя для двух углов падения первичного пучка $\Theta = 0$ и $\Theta = 56°$. Как видно из рисунка, $d_{1эф}$ при этом не изменяется, тогда как $d_{2эф}$ при переходе от $\vartheta = 0$ к $\vartheta = 56°$ уменьшается примерно в

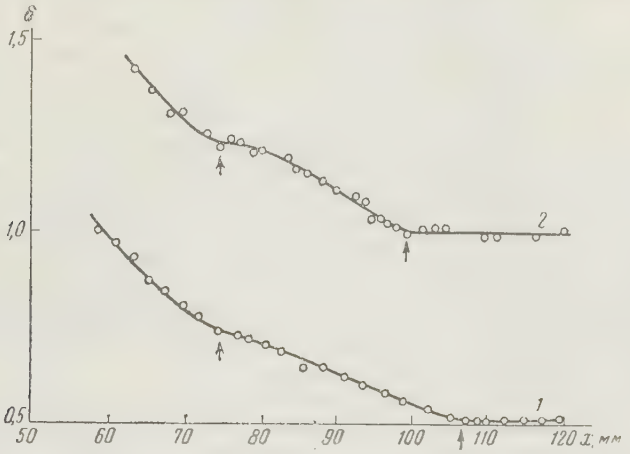


Рис. 8. Толщинные кривые для Be на стекле при $V_p = 500$ *в* для различных углов падения Θ:

1 — $\Theta = 0°$; *2* — $\Theta = 56°$ (x — расстояние от конца клина)

0,7 раза. Вычисленное уменьшение $d_{2эф}$ по формуле (1) для $\vartheta = 56°$ также дает 0,7. Если мы даже очень сильно ошибаемся в определении толщины слоя Be, то отношение $d_{2эф\Theta\neq 0}/d_{2эф\Theta=0}$, определенное из геометрии системы, должно давать правильный порядок величины. Все же количественному совпадению измеренного уменьшения $d_{2эф}$ с ростом угла падения ϑ с вычисленным не следует придавать большого значения, так как оно может оказаться случайным (вряд ли можно считать, что пробег первичных электронов в веществе близок к прямолинейному и т. п.). Однако сам факт независимости $d_{1эф}$ от ϑ и уменьшение $d_{2эф}$ с ростом угла падения ϑ, по-видимому, являются еще одним подтверждением справедливости трактовки $d_{1эф}$ как меры кинетики движения вторичных электронов в твердом теле, тогда как $d_{2эф}$ характеризует пробег первичных электронов в веществе. Следует отметить, что величина γ, равная отношению длины пробега первичного электрона к длине пробега вторичного, получилась для Be 1,5—4 (для $V_p > 300$ *в*), т. е. длина пробега первичного электрона больше длины свободного пробега вторичного. Хотя полного согласия между значениями γ для Be и отношениями $d_{2эф}/d_{1эф}$, определенными из толщинных кривых при различных энергиях, и нет, тем не менее эти отношения для $V_p > 300$ *в* получились больше единицы. Непонятно также отсутствие роста γ при $V_p > 2000$ *в*, так как l_1 должно увеличиваться с ростом V_p. По-видимому, при выводе зависимости $\delta(\vartheta)$ не все существенные факторы были учтены, например не учтены быстрые вторичные электроны, которые могут быть ответственны за образование основной доли медленных вторичных электронов в зоне выхода при больших энергиях V_p [15].

Резюмируя все вышеизложенное, можно сделать следующие выводы.

а) На толщинной кривой вторичной эмиссии обнаружены две характерные толщины $d_{1эф}$ и $d_{2эф}$, при которых происходит изменение хода кри-

вых $\delta(d)$. Одна из этих толщин $d_{1эф}$ не изменяется с изменением энергии первичных электронов, тогда как другая $d_{2эф}$ растет с увеличением V_p. Это позволяет объяснить разнобой литературных данных по вопросу о зависимости эффективной глубины вторичной эмиссии от энергии V_p первичных электронов. Одни авторы измеряли величину $d_{1эф}$, тогда как другие измеряли в большинстве случаев $d_{2эф}$.

б) Показано, что ход кривой $\delta(d)$ при $d > d_{1эф}$ не определяется структурными изменениями исследуемых пленок с толщиной, так как при переходе от одной подложки к другой ход кривой $\delta(d)$ может качественно измениться, а структура при этом почти не изменяется.

в) Для объяснения полученных кривых $\delta(d)$ была выдвинута гипотеза, заключающаяся в том, что изменение коэффициента вторичной эмиссии в области толщин, близких к $d_{2эф}$, определяется изменением доли диффундирующих назад первичных электронов и образованных ими вторичных электронов в исследуемом слое вещества, так что $d_{2эф}$ есть величина, примерно равная половине пробега первичного электрона данной энергии. Это подтверждается хотя бы степенным ростом $d_{2эф}$ с увеличением V_p, уменьшением $d_{2эф}$ при увеличении угла падения Θ и т. п. Величина $d_{1эф}$, по-видимому, связана с глубиной выхода вторичных электронов. Эта гипотеза позволяет объяснить качественный ход толщинных кривых $\delta(d)$, полученных нами и известных из литературы для различных случаев комбинаций веществ подложки и слоя.

г) На основе этой гипотезы можно выбирать удобные пары веществ подложки и слоя как для определения $d_{1эф}$, так и для определения $d_{2эф}$. Для определения $d_{1эф}$ нужно выбирать вещества подложки и слоя с различными δ, но с равными r ($r_{подл} \simeq r_{сл}$), тогда как, определяя $d_{2эф}$, необходимо выбирать вещества с отличающимися r. Если величины r неизвестны, то нужно выбирать вещества с отличающимися средними атомными номерами.

д) Весьма возможно, что учет доли диффундирующих назад электронов важен не только в явлении вторичной эмиссии, но также и в явлениях наведенной проводимости, фотоэффекта при больших энергиях квантов и др. Таким образом, исследование этих явлений требует должного учета роли подложки.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность чл.-кор. АН УССР Н. Д. Моргулису за интерес к работе, а также М. Т. Костышину, В. А. Ищуку и И. А. Подчерняевой за помощь при проведении некоторых измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Находкин, Автореферат кандидатской диссертации и диссертация, КГУ, 1954.
2. А. В. Афанасьева, П. В. Тимофеев, А. С. Игнатов, ЖТФ, 1936, 6, 1649; P. Copeland, Phys. Rev., 1940, 58, 604; A. E. Hastings, Phys. Rev., 1940, 57, 695; G. Gorlich, Z. Phys., 1941, 42, 129; De Boer, H. Bruining, Physica, 1939, 6, 941; И. М. Бронштейн, ЖТФ, 1943, 13, 173; В. П. Фаворин, ЖТФ, 1950, 20, 916; М. М. Вудынский, Докл. АН СССР, 1952, 82, 7059; В. М. Ловцов, С. В. Стародубцев, Тр. Физ.-техн. ин-та АН УзССР, 1950, 3, 57; M. Knoll, O. Hachenberg, J. Randmer, Z. Phys., 1944, 122, 137; А. Е. Кадышевич, ЖЭТФ, 1945, 15, 651.
3. Н. Г. Находкин, В. А. Романовский, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, 22, 454; Укр. фіз. ж., 1959, 4, 769.
4. П. Д. Моргулис, Доповіді січневої сесії АН УРСР, 1942, 2, 215; Б. И. Дятловицкая, Докл. АН СССР, 1948, 62, 641; Н. Д. Моргулис, Н. Г. Находкин, Докл. АН СССР, 1954, 64, 1029; Н. Г. Находкин, Наукові записки КДУ, 1955, 14, 209.
5. А. Р. Шульман, В. Л. Македонский, ЖТФ, 1952, 22, 1540.
6. B. F. J. Schonland, Proc. Phys. Soc. A, 1923, 104, 235; 1925, 108, 187; P. Palluel, Compt. rend., 1947, 224, 1492; 1947, 224, 1551; E. J. Sternglass

Phys. Rev., 1954, 95, 345; S. Road, Nature, 1955, 175, 1112; J. Holliday, E. Sternglass, J. Appl. Phys., 1957, 28, 1189; А. Шульман, И. Закирова, Ю. Морозов, С. Фридрихов, ЖТФ, 1958, 28, 87; Т. Л. Мацкевич, ЖТФ, 1957, 27, 289; Л. Н. Добрецов, Т. Л. Мацкевич, ЖТФ, 1957, 27, 734.
А. Ф. Махов, А. А. Гуткин, Изв. МВО СССР (Физика), 1958, 1, 113; М. В. Гомоюнова, Физика твердого тела, 1959, 1, 329; И. М. Бронштейн, Р. Б. Сегаль, Докл. АН СССР, 1958, 123, 639; Изв. МВО СССР (Физика), 1959, 2, 147, 149.
Г. Брюнинг, Физика и применение вторичной электронной эмиссии, Изд. Советское радио, 1958; С. Ф. Рашковский, Радиотехника и электроника, 1958, 3, 3, 371.
E. Fischer, H. Richter, Ann. phys., 1955, 16, 193.
Н. Г. Находкин, А. И. Новосельская, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, 22, 448.
В. Н. Верцнер, Л. В. Дегтева, Ю. С. Харионовский, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, 181.
H. M. Terrill, Phys. Rev., 1922, 22, 161.
H. Bruining, Physica, 1936, 3, 1046; С. Лукьянов, В. Бернатович, ЖЭТФ, 1936, 7, 856; H. O. Müller, Z. Phys., 1937, 104, 475; S. Lukjanov, Phys. Z. Sowjet., 1938, 13, 128.
H. Salow, Z. Phys., 1940, 41, 434.
E. Sternglass, Phys. Rev., 1957, 108, 1.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко
Кафедра электроники

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ KCl И KBr

Б. Петцель

ВВЕДЕНИЕ

Целью данной работы являлось проведение подробных измерений коэффициента вторичной электронной эмиссии δ в зависимости от температуры и энергии первичных электронов на монокристаллах щелочно-галоидных соединений. Наряду с измерениями коэффициента вторичной электронной эмиссии определялось распределение вторичных электронов по энергиям методом сферического конденсатора. Для измерений был применен метод одиночных импульсов.

1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИШЕНЕЙ

Монокристаллические мишени были изготовлены путем расщепления больших монокристаллов, вытянутых из расплава. Кристаллы имели незначительные (определенные спектроаналитическим методом) примеси железа, натрия и кремния. Вначале мы изготовили ряд кристаллов толщиной от 0,5 до 0,8 *мм*, на которые напыляли с двух сторон алюминий в высоком вакууме. Непосредственно перед установкой в измерительный прибор подготовленные таким образом кристаллы были еще раз расщеплены при помощи острой бритвы.

Расщепление производилось весьма тщательно. Обращалось внимание на то, чтобы средняя часть плоскости расщепления, предусмотренная для измерений, не соприкасалась с бритвой или каким-либо другим предметом. Созданная поверхность расщепления лишь в течение нескольких минут находилась под действием сухого воздуха. Поскольку в измерительном приборе газы, адсорбированные на поверхности мишени, были удалены путем подогрева кристаллов, можно считать, что использованная для измерений поверхность была свободна от инородных веществ.

2. ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО

а) Измерительный прибор. Для измерений были использованы отпаянные экспериментальные приборы, не содержащие уплотнений или шлифов; были также использованы приборы с непрерывной откачкой. Использованный насос имел 2 ловушки, охлаждаемые жидким воздухом, во избежание проникновения паров масла и ртути в измерительный прибор.

Каждая мишень после изготовления сразу же укреплялась на подложке и вводилась в измерительный прибор.

При заварке плоской ножки через измерительный прибор продувался инертный газ. Заваренные приборы подвергались предварительному прогреву в течение 24 *час* при температуре 280—300° С. Благодаря выбору низкой температуры прогрева опасность возможного взаимодействия мишени с парами воды, выделяемыми стеклом во время нагрева

ла уменьшена. В результате контрольных измерений в условиях непрерывной откачки было установлено, что на вторичную эмиссию мишени влиял процесс прогрева, проведенный при не слишком высокой температуре.

б) Импульсная аппаратура. Длительность одиночных импульсов, использованных при измерениях, составила 20 *мксек*, а сила тока первичных электронов 10^{-9} — 10^{-8} *а*. Отношение сигнал/шум было больше 30 : 1. Импульсы на экране импульсного осциллографа были сфотографированы, а затем увеличены при помощи увеличительного аппарата и измерены.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

а) Измерение коэффициента вторичной электронной эмиссии. При измерении коэффициента вторичной электронной эмиссии коллектор был заземлен, а на мишень подавался отрицательный или положительный потенциал 50 *в*. При этом каждый раз измерялся ток, поступающий на мишень (I_t^- или I_t^+):

$$I_t^- = i_p - i_r - i_s\,, \quad I_t^+ = i_p - i_r, \tag{1}$$

где i_p — ток первичных электронов; i_r — ток отраженных и диффундирующих в обратном направлении электронов с энергиями более 50 *эв*; i_s — ток «истинно» вторичных электронов с энергиями менее 50 *эв*.

Из соотношений (1) легко может быть получен коэффициент вторичной эмиссии электронов δ как отношение числа истинно вторичных электронов к числу первичных электронов, проникших в твердое тело:

$$\delta = \frac{-I_t^- + I_t^+}{I_t^+} = \frac{i_s}{i_p - i_r}.$$

б) Разрядка поверхности мишени. Перед каждым измерением приходилось отводить заряд, который возникал при предыдущем измерении. Уже при температуре 100° С проводимость мишени была достаточной для того, чтобы в течение нескольких секунд разрядить ее поверхность. Для измерения при температуре ниже 100° С были первоначально применены два различных метода.

1) Метод подогрева. Мишень подогревалась до 120—150° С. После достижении этих температур в измерительном приборе устанавливались требуемые значения рабочих напряжений. После этого прекращалось нагревание мишени. Измерение производилось после охлаждения мишени.

2) Метод стабилизации. Подложка мишени и коллектор были заземлены и мишень в течение нескольких секунд бомбардировалась электронами. Расфокусированный электронный поток, получаемый из той же электронной пушки путем изменения приложенных к ней соответствующих потенциалов, облучал поверхность мишени во избежание неравномерного распределения потенциалов и возникновения эффекта, связанного с полем пятна.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

а) Сравнение методов стабилизации и подогрева. Измеряемые значения δ, полученные по методу подогрева, были хорошо воспроизводимыми. В противовес этому значения коэффициента вторично-электронной эмиссии, полученные по методу стабилизации, давали сильный разброс. При высоких энергиях первичных электронов значения коэффициента вторичной электронной эмиссии,

полученные по методу стабилизации, часто были ниже значений, полу
ченных по методу подогрева (до 30%). Поскольку напряжение межд
мишенью и коллектором всегда было достаточным для того, чтобы вс
вторичные электроны попадали на коллектор, речь идет о фактическо
уменьшении числа электронов, испускаемых мишенью. Для объяснени
этого явления могут быть высказаны следующие предположения:

внутри мишени после стабилизации остаются объемные заряды, ко
торые до известной степени при последующем измерении препятствую
выходу возбужденных электронов из глубоко лежащих слоев;

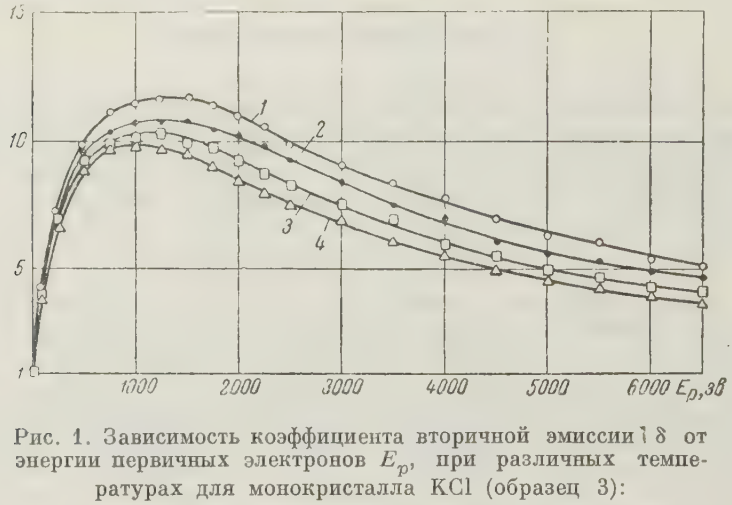


Рис. 1. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от энергии первичных электронов E_p, при различных температурах для монокристалла KCl (образец 3):
1 — $T = 35°$ C; *2* — $T = 100°$ C; *3* — $T = 200°$ C; *4* — $T = 300°$ C

в кристаллах щелочных галогенидов при бомбардировке достаточн
быстрыми электронами возникают центры окраски, которые могут при
водить к понижению коэффициента вторичной эмиссии, как это вытека
из работ М. Кнолля, О. Хахенберга и Дж. Рандмера. Вследствие действи
центров окраски, как ловушек электронов, в результате их возникновени
происходит частичное поглощение внутренних вторичных электроно
Центры окраски почти не должны влиять на процесс возбуждения вто
ричных электронов. Поэтому следует ожидать уменьшения коэффициент
эмиссии вторичных электронов, так же как и при наличии объемных за
рядов, возникающих при высоких энергиях первичных электронов.

В процессе подогрева центры окраски, которые образовались в ре
зультате бомбардировки, так же как и объемные заряды, исчезают в ре
зультате повышения температуры. Можно предположить, что в данно
случае будет получен коэффициент вторично-электронной эмиссии не
нарушенного кристалла. Число образованных центров окраски в резул
тате воздействия измерительного импульса настолько мало, что не сле
дует опасаться заметного влияния на результаты измерения. Поэтом
для всех последующих измерений применялся исключительно мето
подогрева.

б) Коэффициент вторично-электронной эми
сии KCl и KBr. На рис. 1, 2 представлены измеренные значе
ния коэффициента вторичной эмиссии монокристаллов калий — хло
и калий — бром при различных температурах в зависимости от энерги
первичных электронов.

В кристаллах диэлектриков с большой шириной запрещенной зон
и незначительным количеством дефектов механизм выхода вторичны
электронов обусловливается взаимодействием вторичных электроно

с фононами. Отсюда вытекает, что для подобных веществ коэффициент вторично-электронной эмиссии зависит от температуры. При помощи теории диффузии А. Деккер установил, что для случаев ионных кристаллов температурная зависимость коэффициента вторично-электронной эмиссии может быть представлена соотношением

$$\delta \sim \{2[\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} + 1\}^{-\frac{1}{2}}, \qquad (2)$$

где ν — частота продольных оптических колебаний решетки.

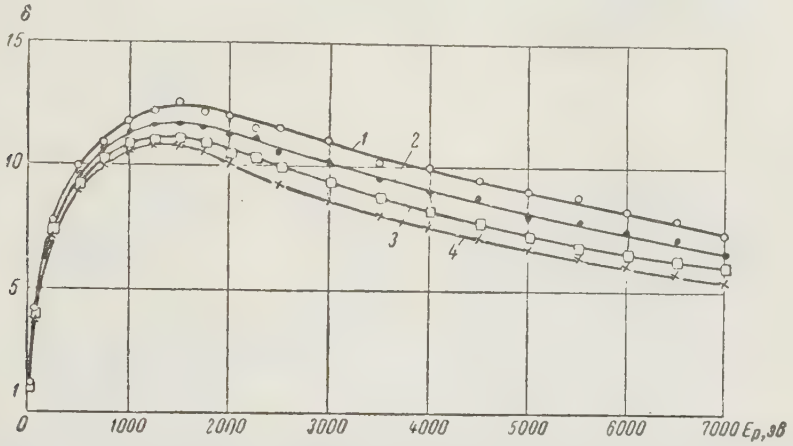


Рис. 2. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от энергии первичных электронов E_p при различных температурах для монокристалла KBr (образец 4):

1 — $T = 35°$ C; *2* — $T = 100°$ C; *3* — $T = 200°$ C; *4* — $T = 300°$ C

Применение уравнения (2) допустимо в тех случаях, когда: а) вторичные электроны при диффузии из глубины кристаллов к поверхности взаимодействуют только с фононами. При этом пренебрегается взаимодействием со свободными и валентными электронами; б) возбуждение вторичных электронов не зависит от температуры; в) энергия первичных электронов E_p настолько большая (больше $2E_{pm}$), что глубина их проникновения велика по сравнению с глубиной выхода вторичных электронов. Только в этом случае коэффициент вторично-электронной эмиссии пропорционален глубине выхода вторичных электронов в кристалле и тем самым в соответствии с уравнением (2) зависит от температуры T.

Для $h\nu/kT$ значительно меньше единицы, т. е. при высоких температурах, уравнение (2) переходит в следующее:

$$\delta \sim T^{-\frac{1}{2}}. \qquad (3)$$

Измеренные значения коэффициента вторично-электронной эмиссии (рис. 3—6) показывают удовлетворительное соответствие с формулой Деккера (2). При $E_p < 3$ *кэв* предпосылка в) не выполняется: в данном случае коэффициент вторично-электронной эмиссии незначительно зависит от температуры.

Некоторые мишени (рис. 6) давали при высоких температурах несколько более крутое падение коэффициента вторично-электронной эмиссии в зависимости от температуры, чем это можно было ожидать из уравнения (2). Можно предположить, что предпосылка а) (взаимодействие только с фононами) в данном случае полностью не выполняется. В данном случае необходимо прежде всего учитывать влияние дефектов в кри-

сталле, концентрация которых зависит от температуры. Кроме прямого воздействия следует ожидать и косвенного воздействия температурных дефектов на процесс диффузии вторичных электронов. При повышении температуры в запрещенной полосе возникают новые уровни, электроны

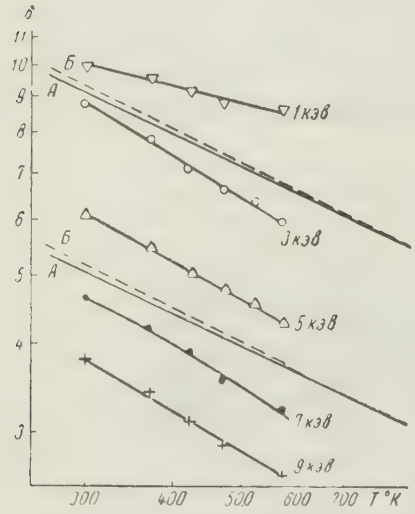


Рис. 3

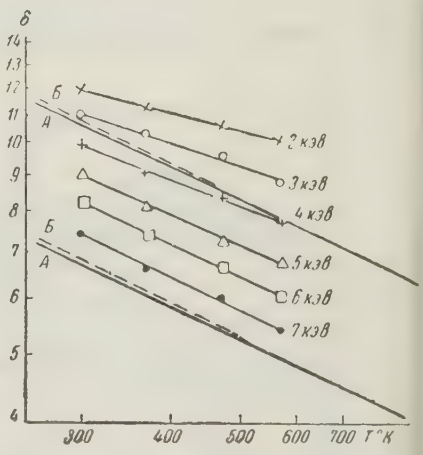


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от абсолютной температуры T при различных энергиях первичных электронов для монокристалла KCl (образец 7). Измерения производились в непрогретом приборе при непрерывной откачке:

А — расчетная кривая согласно (2) при $\nu = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ *гц*; *Б* — расчетная кривая согласно (3)

Рис. 4. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от абсолютной температуры T при различных энергиях первичных электронов для монокристалла KBr (образец 4):

А — расчетная кривая согласно (2) при $\nu = 4{,}86 \cdot 10^{12}$ *гц*; *Б* — расчетная кривая согласно (3)

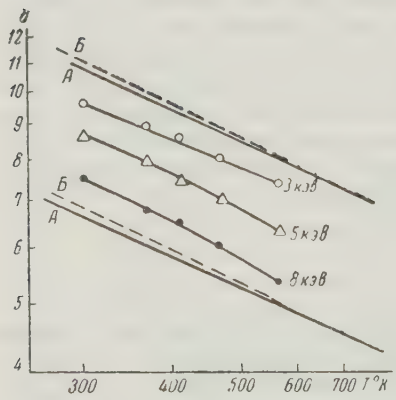


Рис. 5

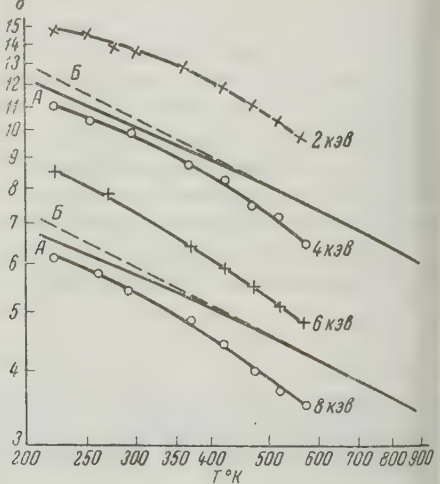


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от абсолютной температуры T при различных энергиях первичных электронов для напыленного слоя KCl (образец 6):

А — расчетная кривая согласно (2) при $\nu = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ *гц*; *Б* — расчетная кривая согласно (3)

Рис. 6. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от абсолютной температуры T при различных энергиях первичных электронов для монокристалла KCl (образец 8):

А — расчетная кривая согласно (2) при $\nu = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ *гц*; *Б* — расчетная кривая согласно (3)

которых благодаря термической ионизации попадают в зону проводи-
ости. М. Кноль, О. Хахенберг и Дж. Рандмер уже показали, что уве-
ичение числа электронов в зоне проводимости уменьшает коэффициент
миссии вторичных электронов.

С другой стороны, из рис. 3—6 вытекает, что закон T^{-1}, предложен-
ый О. Хахенбергом, по-видимому, не согласуется с опытом.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

Измерения энергетического спектра были предприняты при темпера-
уре мишени 200° С. На рис. 7 показаны кривые распределения электро-
ов по энергиям для трех различных энергий первичных электронов,

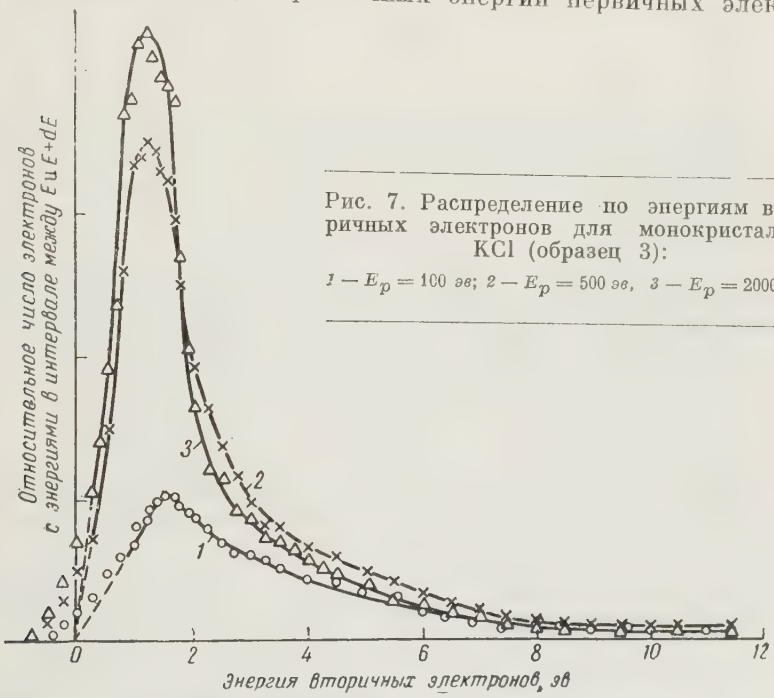


Рис. 7. Распределение по энергиям вторичных электронов для монокристалла KCl (образец 3):

1 — $E_p = 100$ *эв*; *2* — $E_p = 500$ *эв*, *3* — $E_p = 2000$ *эв*

олученные в результате графического дифференцирования кривых за-
ержки. Кривые приведены к равным значениям первичного тока и
двинуты с целью коррекции контактной разности потенциалов.
асть кривой при $E<0$ обусловлена искажениями поля вследствие оста-
очного заряда на поверхности, а также третичными электронами. Кри-
ая задержки при $E_p = 4$ *кэв* показала, что для $E_p>2$ *кэв* энергетический
пектр меняется незначительно. Подобное распределение по энергиям
торичных электронов было получено Н.Р.Веттеном и А.Б. Лапонским для
агнезио-оксидных монокристаллов после того, как ранее А. Р. Шульман и
. П. Дементьев дали первые сообщения о зависимости энергетического
пектра вторичных электронов от энергии первичных электронов для
лучая хлористого натрия и бромистого калия.

Н. Р. Веттен и А. Б. Лапонский связывают наблюдаемый сильный
ирост медленных электронов с увеличением средней глубины выхода
торичных электронов. Однако необходимо указать, что сообщенные
ми сведения слишком упрощают проблему и предусмотренная ими не-
зависимость функции возбуждения от энергии первичных электронов
соответствующей области до сих пор не получила никаких эксперимен-
альных или теоретических подтверждений.

Следует обратить внимание на рис. 8, на котором приводятся экспери-
ентальные значения коэффициента вторично-электронной эмиссии для

монокристаллов хлористого и бромистого калия при двух различных температурах в приведенных координатах. Для сравнения на рис. 8 нанесена универсальная теоретическая кривая, рассчитанная Ли и А. Дек-

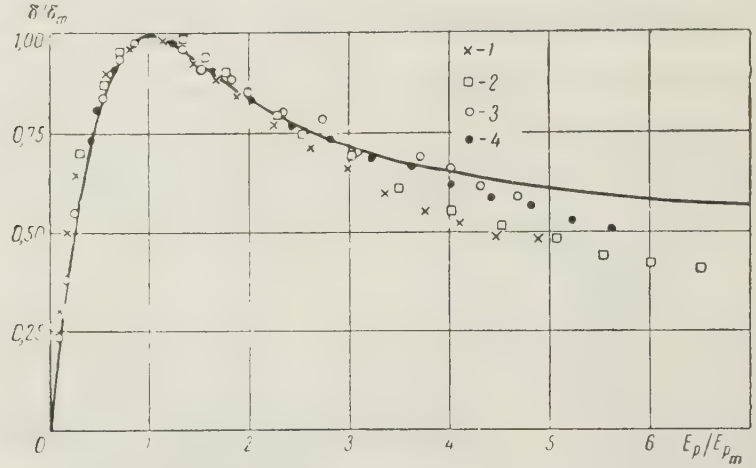


Рис. 8. Приведенные кривые коэффициента вторичной эмиссии для монокристаллов KCl и KBr при двух температурах:

1 — монокристалл KCl (образец 3), $T = 35°$ C; *2* — монокристалл KCl (образец 3), T — 300° C; *3* — монокристалл KBr (образец 4), $T = 35°$ C; *4* — монокристалл KBr (образец 4), T 300° C

кером, которая получена на основании усовершенствованной полуэмпирической теории.

В заключение автор выражает благодарность профессору доктору О. Хахенбергу за интерес, проявленный к работе и за участие в дискуссии.

Институт им. Г. Герца
Германской Академии наук, Берлин

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ СУРЬМЯНО-ЦЕЗИЕВЫХ И ВИСМУТ-ЦЕЗИЕВЫХ СЛОЕВ

Г. Аппельт

ВВЕДЕНИЕ

Системе сурьма — цезий посвящено немало работ. Много измерений торично-электронной эмиссии проведено для системы сурьма — цезий. Наиболее богатой цезием, а именно для Cs_3Sb. Однако вопрос о высокой торично-эмиссионной способности этого соединения до сих пор не получил довлетворительного объяснения. Поэтому мы решили повторить систематические измерения прежде всего для слоев различного состава.

В качестве объектов исследований были выбраны системы Sb—Cs Bi—Cs, так как они являются типичными для соединений I—V групп. частности, проводились измерения зависимости коэффициента вторично-электронной эмиссии от энергии первичных электронов, температурной зависимости коэффициента вторично-электронной эмиссии, а также змерялось распределение по энергиям вторичных электронов.

1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЕВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Слои изготавливались обычным способом. Сначала напылялся слой урьмы или висмута, который обрабатывался затем в парах цезия. Процесс формирования контролировался путем измерения проводимости. ривая *б* на рис. 1 характеризует изменение проводимости, постоянно наблюдающееся в процессе формирования слоя; при этом обнаруживаются два ярко раженных максимума, которые могут ыть приписаны стехиометрическим соединениям исследованных систем.

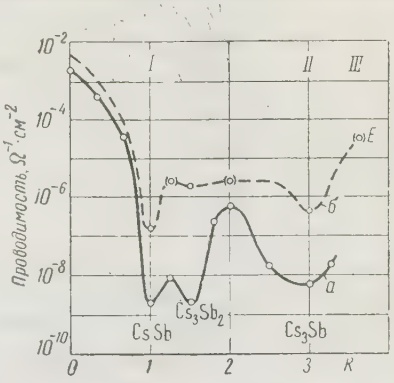


Рис. 1. Изменение проводимости Sb — Cs в зависимости от содержания Cs (R — отношение содержания Cs/Sb):

а — по Миазава; *б* — наши измерения

Сравнивая полученную кривую с кривой Миазава (*а*), мы можем первый минимум проводимости приписать соединению Sb. Второй минимум соответствует соединению Cs_3Sb. Найденный Миазава средний минимум всегда получался у нас ень слабым и обнаруживался только тщательно прогретых слоев.

Для Bi — Cs-слоев получается аналогичная кривая проводимости с двумя минимумами, которые соответствуют соединениям $CsBi_2$ и Cs_3Bi. Такой характер изменения проводимости создает возможность получения слоев воспроизводимого состава

Мы измеряли вторично-электронную эмиссию (вээ) следующих слоев: чистого металла; 2) соединения, соответствующего 1-му минимуму; соединения, соответствующего 2-му минимуму; 4) соединения, соответствующего точке E на кривой *б* рис. 1.

Таблица 1

Состояние системы	Система Sb—Cs	Система Bi—Cs
Чистый металл	Sb	Bi
I состояние формирования (1-й минимум проводимости)	CsSb (кубич. решетка)	$CsBi_2$
II состояние формирования (2-й минимум проводимости)	Cs_3Sb (кубич. решетка)	Cs_3Bi (кубич. решетка)
III состояние формирования (состояние равновесия)	Cs_3Sb+Cs	Cs_3Bi+Cs

Точка E соответствует состоянию равновесия между паром цезия и слоем; это состояние достигалось в том случае, если процесс обработки слоя в парах цезия после достижения минимума проводимости продолжался до тех пор, пока проводимость слоя не переставала изменяться.

В табл. 1 показаны четыре различных соединения, которые подвергались измерению.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились по известной методике. Детали этой методики содержатся в подробной статье Г. Аппельта и Л. Хахенберга (Ann. Physik, Leipzig), находящейся в настоящее время в печати, поэтому переходим непосредственно к изложению результатов.

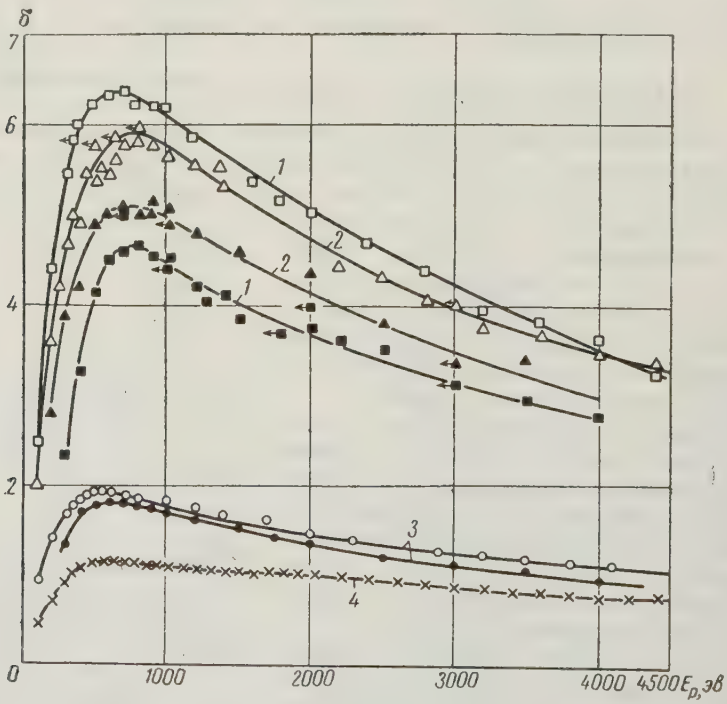


Рис. 2. Зависимость квээ δ от энергии первичных электронов E_p для слоев Sb — Cs различного состава и для Sb:

1 — Cs_3Sb + Cs; *2* — Cs_3Sb; *3* — CsSb; *4* — Sb

а) Измерения коэффициента вторично-электронной эмиссии. На рис. 2 изображены кривые, выражающие зависимость коэффициента вторично-электронной эмиссии (квээ) δ от энергии первичных электронов E_p для системы Sb — Cs. В отношении

значений квээ установлено следующее: квээ CsSb лишь немного более, чем у Sb, тогда как квээ Cs_3Sb обнаруживает известные из литературы высокие значения. Максимальные значения квээ для соединений с высоким квээ лежат при $E_p = 700$ эв, т. е. при энергии, не превышающей ту, при которой наблюдается максимум квээ для металлов. Из этого можно заключить, что у названных соединений глубина выхода вэ не больше, чем у металлов.

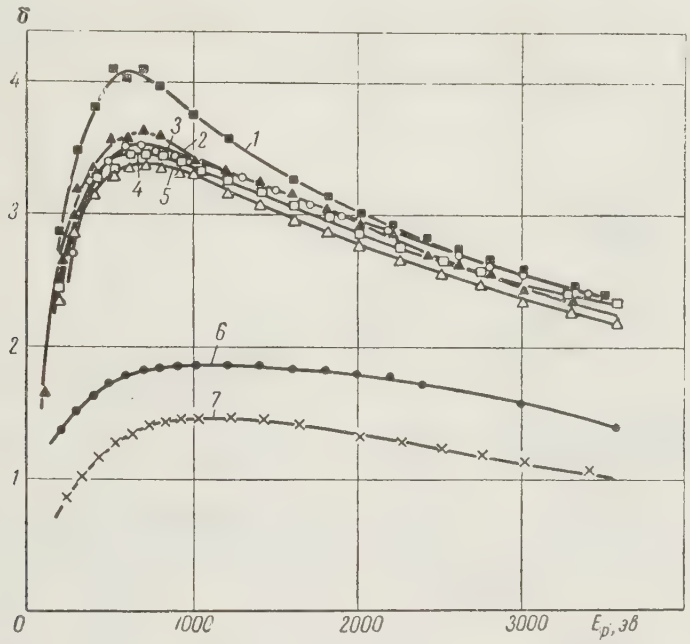


Рис. 3. Зависимость квээ δ от энергии первичных электронов для слоев Bi — Cs и Bi:

1 — Cs_3Bi + Cs (тонкий слой); *2* — Cs_3Bi (тонкий слой); *3* — $CsBi_2$ (толстый слой); *4* — Cs_3Bi + Cs (толстый слой); *5* — Cs_3Bi (толстый слой); *6* — $CsBi_2$ (тонкий слой); *7* — Bi

Кривые, выражающие зависимости квээ от энергии первичных электронов для слоев Bi — Cs (рис. 3), обнаруживают для тонких слоев те же закономерности, что и для слоев Sb — Cs, именно: $CsBi_2$ обладает лишь несколько большим квээ, чем Bi, а для Cs_3Bi наблюдаются такие же большие квээ, как у Cs_3Sb.

Для толстых слоев Bi — Cs получаются одинаковые зависимости квээ во всех трех состояниях формирования, которые примерно соответствуют конечному состоянию. Это поведение обусловлено большей неоднородностью толстых слоев, возникающей вследствие значительно меньшего сродства Cs к Bi по сравнению с сурьмой.

Максимум квээ Bi — Cs-слоев с высоким квээ также лежит при $E_p = 700$ эв, т. е. глубина выхода вторичных электронов, так же как у Cs_3Sb, не увеличивается.

Необходимо также отметить, что максимум квээ для Bi во всех экспериментах наблюдался нами при $E_p = 1000$ эв, тогда как Гобрехт и Шпер, а также Морозов, получали максимум квээ при $E_p < 600$ эв.

б) Измерения температурной зависимости вторично-электронной эмиссии. На рис. 4 изображена температурная зависимость квээ для Sb — Cs. Мы измеряли квээ в зависимости от температуры при энергии первичных электронов, превышающей энергию, соответствующую максимуму квээ. Кривые воспроизводимы лишь в той области, где квээ незначительно падает с повыше-

нием температуры. Наблюдаемый в отдельных случаях рост квээ с повышением температуры связан с необратимым изменением слоев, так как при этом достигаются температуры, близкие к температуре формирования слоев.

Для CsSb-слоев не наблюдается температурная зависимость, для Cs_3Sb обнаружена слабая температурная зависимость.

Для Bi — Cs-слоев получаются аналогичные закономерности (рис. 5). Для $CsBi_2$ не установлена температурная зависимость квээ, для Cs_3Bi так же как для Cs_3Sb, наблюдается слабая температурная зависимость. Необратимые изменения квээ, наблюдаемые в начале измерений, снова указывают на весьма нестабильный характер Bi — Cs-слоев.

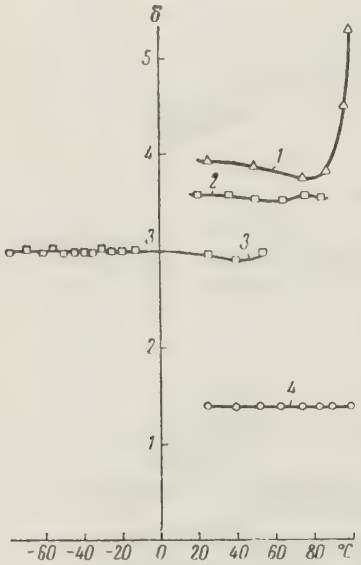


Рис. 4

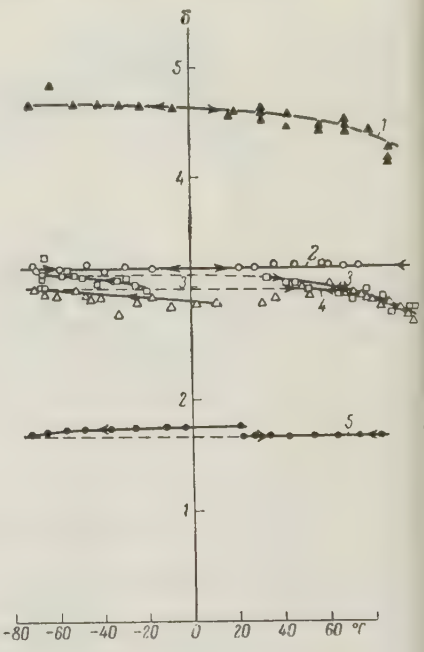


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость квээ для слоев Sb — Cs различного состава:
1 — Cs_3Sb, $E_p = 2000$ *эв*; *2* — Cs_3Sb + Cs, $E_p = 2000$ *эв*; *3* — Cs_3Sb + Cs, $E_p = 2500$ *эв*; *4* — CsSb, $E_p = 2000$ *эв*

Рис. 5. Температурная зависимость квээ для слоев Bi — Cs различного состава:
1 — Cs_3Bi (тонкий слой), $E_p = 1000$ *эв*; *2* — $CsBi_2$ (толстый слой), $E_p = 2000$ *эв*; *3* — Cs_3Bi + Cs, $E_p = 2000$ *эв*; *4* — Cs_3Bi (толстый слой), $E_p = 2000$ *эв*; *5* — $CsBi_2$ (тонкий слой), $E_p = 1000$ *эв*

Измерения температурной зависимости квээ также позволяют говорить о процессе диффузии и тем самым о глубине выхода вторичных электронов.

При диффузии к поверхности играют роль различные процессы взаимодействия вторичных электронов с твердым телом. Мы различаем взаимодействие вторичных электронов с электронами проводимости, валентными электронами, дефектами и колебаниями решетки. Только взаимодействие вторичных электронов с колебаниями решетки зависит от температуры. Поэтому полное отсутствие температурной зависимости или слабая температурная зависимость означает, что кроме взаимодействия вторичных электронов с колебаниями решетки существуют еще и другие процессы.

Такое поведение слоев также указывает на то, что у соединений с высоким квээ глубина выхода вторичных электронов мало изменяется по сравнению с глубиной выхода вторичных электронов из металлов.

в) Измерения распределения вэ по энергиям. На рис. 6 изображены обычные кривые распределения вэ по энергиям; максимумы нормируются к единице, и все кривые проходят через точку $E = 0$. Из кривых получаем следующие известные данные: полуширина

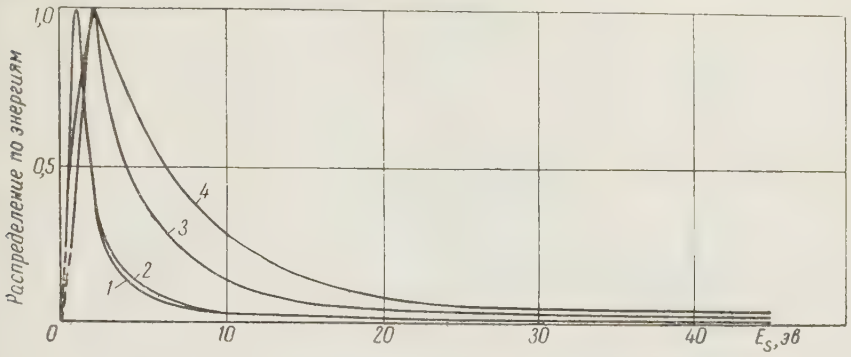


Рис. 6. Распределение по энергиям вторичных электронов для слоев Sb—Cs различного состава и висмута. Кривые нормируются по максимуму:
1 — $Cs_3Sb + Cs$; *2* — Cs_3Sb; *3* — $CsSb$; *4* — Sb

максимума составляет для Sb 5—6 *эв*, для Cs_3Sb только $\sim 1{,}5$ *эв*. Положение максимума перемещается от ~ 2 *эв* до 1,25 *эв* при переходе от Sb к Cs_3Sb.

Для Bi — Cs-слоев получены совершенно аналогичные кривые (рис. 7) и соответственно почти одинаковые численные значения для полуширины и положения максимума.

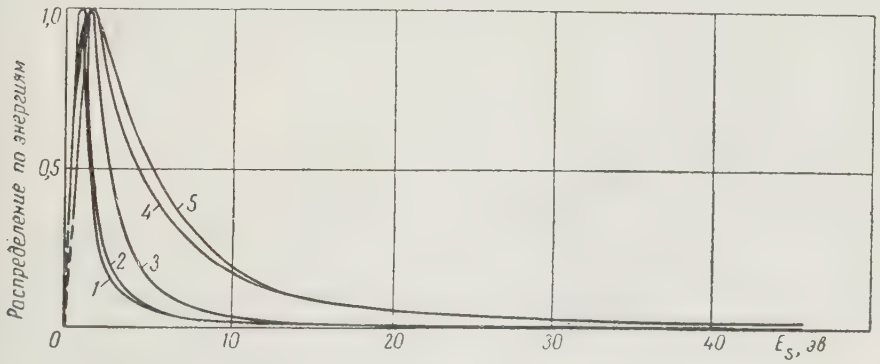


Рис. 7. Распределение по энергиям вторичных электронов для слоев Bi — Cs различного состава и висмута. Кривые нормируются по максимуму:
1 — $Cs_3Bi + Cs$; *2* — Cs_3Bi; *3* — $CsBi_2$; *4* — $CsBi_2$ (тонкий слой); *5* — Bi

Кроме того, на рис. 8 нанесены кривые распределения вэ по энергиям в том виде, в каком они получаются непосредственно на опыте при снятии кривой задержки, т. е. в виде зависимости вторично-электронной эмиссии от задерживающего потенциала, нормированной по первичному току i_p; при этом обнаруживается все возрастающий сдвиг максимума влево при последовательном формировании слоев вследствие изменения контактного потенциала.

Наиболее заслуживающим внимания является, по-видимому, факт почти совпадающего хода правых ветвей отдельных кривых.

В классической теории вээ Баруди, а также в квантово-механической теории дается известное выражение для распределения вэ внутри тела, пропорциональное $1/(E - E_F)^2$ (E_F — энергия Ферми).

Частично согласующийся ход кривых распределения вэ по энергиям (см. рис. 8) можно объяснить тем, что кривые в этой области воспроизводят распределение по энергиям электронов внутри тела. Такое объяснение возможно лишь в том случае, если работа выхода коллектора остается постоянной на всех стадиях формирования слоя.

Нами было вычислено распределение по энергиям электронов внутри тела и соответствующая квадратичная гипербола нанесена на рис. 8. Нетрудно видеть, что эта гипербола почти совпадает в правой части с измеренными кривыми.

Соответствующие кривые для Bi — Cs-слоев, изображенные на рис. 9, дали такой же результат. В данном случае также получается хорошее совпадение вычисленной гиперболической кривой с измеренными кривыми распределения.

Эти результаты позволили интерпретировать кривые распределения эмиттированных вэ по энергиям таким образом, как будто от кривой распределения по энергиям электронов внутри тела отрезается кусок, соответствующий работе выхода. При этом, чем меньше работа выхода, тем более выступает наружу область кривой распределения электронов внутри тела.

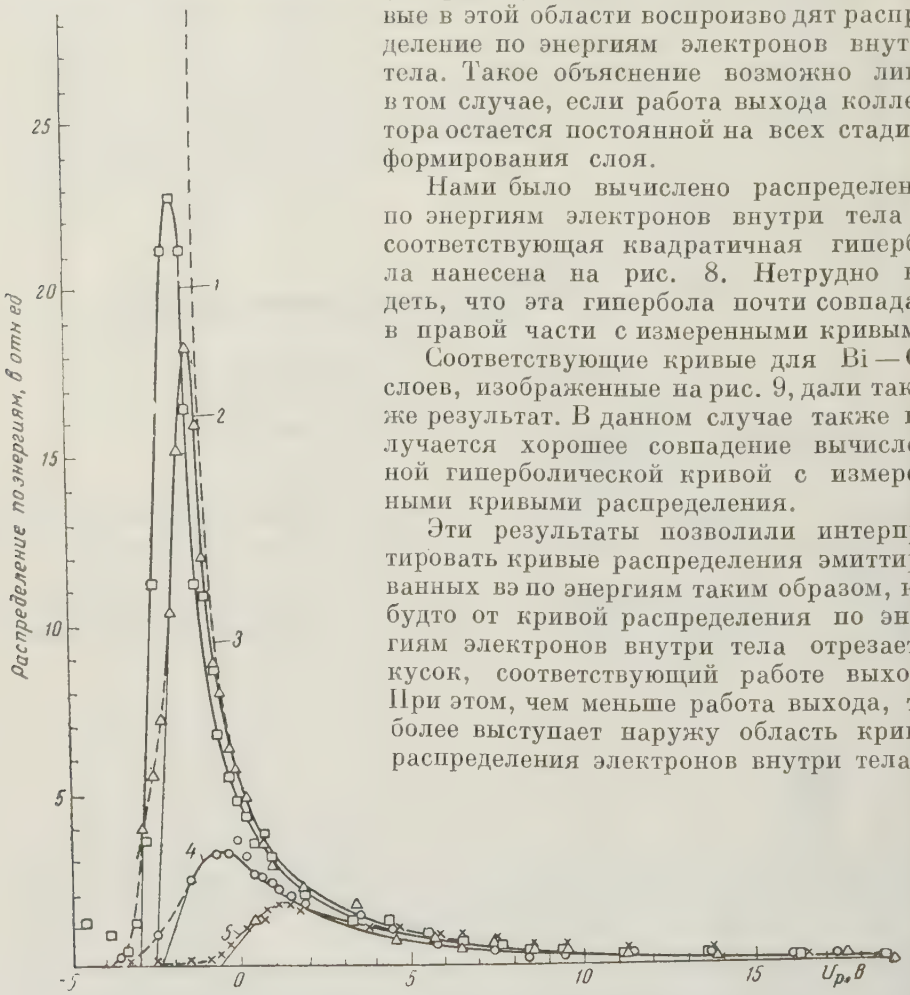


Рис. 8. Распределение по энергиям вторичных электронов для слоев Sb — Cs; кривые нормируются по первичному току i_p:
1 — Cs_3Sb + Cs; *2* — Cs_3Sb; *3* — $\sim 1/(E - E_F)^2$; *4* — CsSb; *5* — Sb

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов измерений распределения по энергиям следует, что изменение работы выхода Sb—Cs- и Bi—Cs-слоев оказывает сильное влияние на величину квээ.

Мы попытались оценить это влияние: вычислили ту часть изменения квээ, которая вызывается изменением работы выхода.

Для определения квээ в зависимости от работы выхода используются следующие уравнения:

$$\delta \sim \int_{E_F+\varphi}^{\infty} \frac{1}{(E-E_F)^2}\,dE = \int_{\varphi}^{\infty} \frac{1}{E'^2}\,dE' = \left| -\frac{1}{E'} \right|_{\varphi} = \frac{1}{\varphi}, \qquad (1)$$

$$i \sim \frac{lE_F^{3/2}}{E_p^0 - W} \left(\ln \frac{E_m - E_F}{W - E_F} - \frac{E_m - W}{E_m - E_F} \right). \qquad (2)$$

Уравнение (1) базируется на использовании качественных данных, олученных из измерений распределения по энергиям, т. е. на интегрировании функции распределения; при этом работа выхода является нижей границей интегрирования; в результате интегрирования получается, о квээ обратно пропорционален работе выхода.

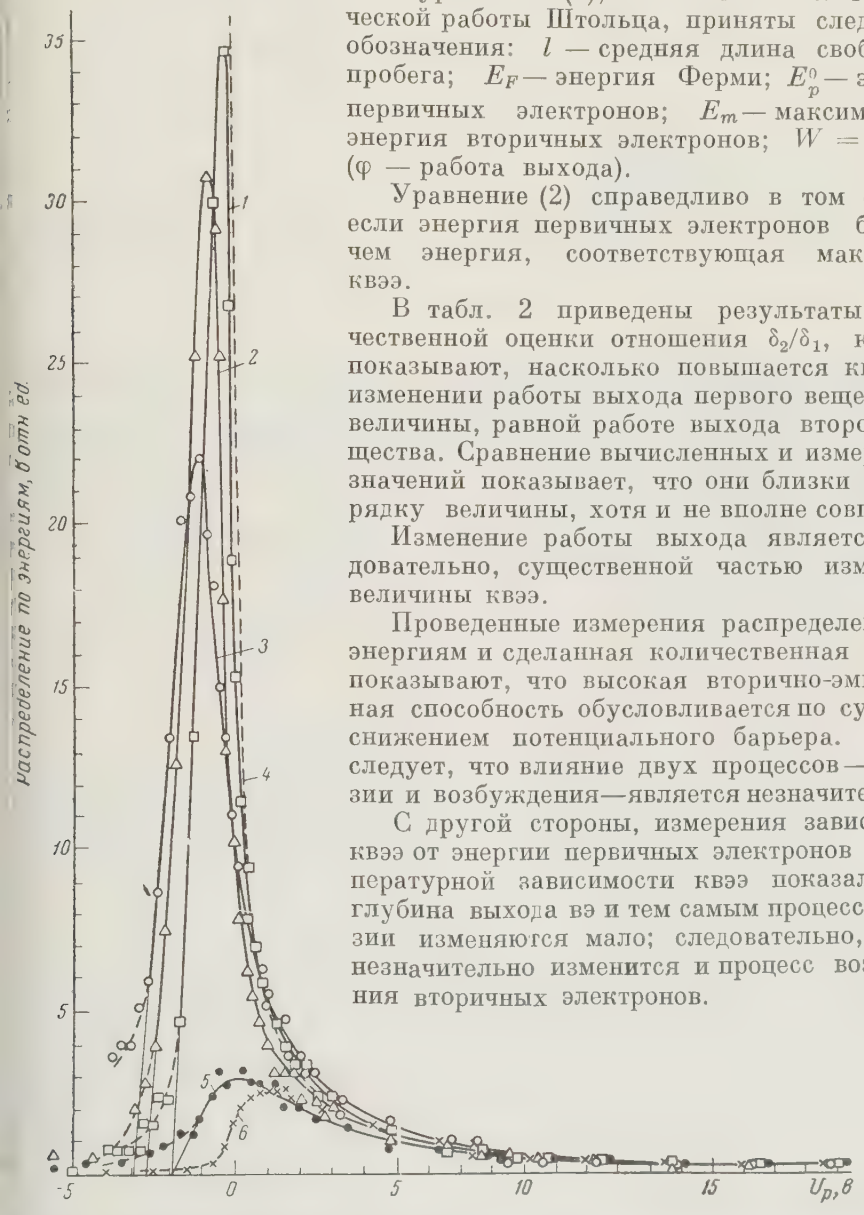


Рис. 9. Распределение по энергиям вторичных электронов для слоев Bi — Cs; кривые нормируются по первичному току i_p:

1 — Cs_3Bi+ Cs; 2 — Cs_3Bi; 3 — $CsBi_2$; 4 — $\sim 1/(E-E_F)^2$; 5 — $CsBi_2$ (тонкий слой); 6 — Bi

В уравнении (2), взятом из новой теоретической работы Штольца, приняты следующие обозначения: l — средняя длина свободного пробега; E_F — энергия Ферми; E_p^0 — энергия первичных электронов; E_m — максимальная энергия вторичных электронов; $W = E_F + \varphi$ (φ — работа выхода).

Уравнение (2) справедливо в том случае, если энергия первичных электронов больше, чем энергия, соответствующая максимуму квээ.

В табл. 2 приведены результаты количественной оценки отношения δ_2/δ_1, которые показывают, насколько повышается квээ при изменении работы выхода первого вещества до величины, равной работе выхода второго вещества. Сравнение вычисленных и измеренных значений показывает, что они близки по порядку величины, хотя и не вполне совпадают.

Изменение работы выхода является, следовательно, существенной частью изменения величины квээ.

Проведенные измерения распределения по энергиям и сделанная количественная оценка показывают, что высокая вторично-эмиссионная способность обусловливается по существу снижением потенциального барьера. Отсюда следует, что влияние двух процессов — диффузии и возбуждения — является незначительным.

С другой стороны, измерения зависимости квээ от энергии первичных электронов и температурной зависимости квээ показали, что глубина выхода вэ и тем самым процесс диффузии изменяются мало; следовательно, также незначительно изменится и процесс возбуждения вторичных электронов.

В результате проведенных исследований установлено следующее. истемы Sb — Cs и Bi — Cs, а также, по-видимому, и другие соединения V группы, образуют группу веществ, высокий квээ которых обусловли-

вается низким потенциальным барьером на поверхности; у диэлектриков же высокий квэо вызывается большой глубиной выхода вторичных электронов.

Таблица 2

Вещество		$\left(\frac{\delta_2}{\delta_1}\right)_{\text{вычисл.}}$		$\left(\frac{\delta_2}{\delta_1}\right)^*_{\text{измер.}}$
1	2	по уравнению (1)	по уравнению (2)	
Sb (4,05 эв)	Cs_3Sb (1,9 эв)	2,1	1,8	4—4,5
Bi (4,62 эв)	$CsBi_2$ (1,65 эв)	2,8	2,1	1,25—1,45
Bi (4,62эв)	Cs_3Bi (1,5 эв)	3,1	2,3	2,1 —2,3

* При различных энергиях, превышающих энергии, соответствующие $\delta_{макс.}$

Проведенные измерения можно рассматривать как первое экспериментальное доказательство выдвинутого предложения.

В заключение мне хотелось бы сердечно поблагодарить Ю. С. Филатову за перевод доклада, А. М. Харченко и С. А. Фридрихова за помощь в его редактировании.

Институт им. Г. Герца
Германской Академии наук, Берлин

Поступила в редакцию
21 XII 1959

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВОЗБУЖДЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Н. Л. Яснопольский, А. П. Алексеева, Т. И. Кофанова

Рассматриваются возбужденная и темновая проводимости тонких слоев диэлектриков с учетом инъекции носителей (электронов) из контакта, захвата и рекомбинации введенных и возбужденных носителей в слое и образования полей объемного заряда.

ВВЕДЕНИЕ

Применение проводимости, возбужденной электронной бомбардировкой в тонких слоях диэлектриков, в телевизионных и запоминающих трубках требует больших коэффициентов усиления тока при малых темновых токах и малой инерционности. По элементарному процессу возбуждения носителей тока явление возбужденной проводимости аналогично горячей эмиссии, а по кинетике — фотопроводимости. Если принять, что носители тока возбуждаются равномерно во всей толще слоя, ток переносится носителями одного знака (электронами) и слой при протекании тока остается электрически нейтральным, т. е. существует необходимое пополнение уходящих носителей из контакта, то ток возбужденной проводимости j определится выражением

$$j = e\left(j_p \delta_\infty \frac{\tau}{eL}\right) uE = j_p \delta_\infty \frac{\tau}{T}, \qquad (1)$$

где e, u, τ — соответственно заряд, подвижность и время жизни возбужденного электрона; j_p — плотность облучающего первичного тока; δ_∞ — количество вторичных электронов, образованных в слое, на один первичный; L — толщина слоя; E — градиент потенциала;

$$j_p \delta_\infty \frac{\tau}{eL} = n_\infty$$

представляет собой стационарную концентрацию электронов, возбужденных бомбардировкой; $T = L/uE$ — время пролета электрона сквозь слой.

При этом коэффициент усиления тока при помощи возбужденной проводимости

$$\gamma = \frac{j}{j_p} = \delta_\infty \frac{\tau}{T},$$

где τ/T — обычное фотоэлектрическое усиление; δ_∞ — вторично-электронное усиление, получаемое в первичном акте образования вторичных электронов, и, в отличие от фотоэлектрического, практически безынерционное. Ожидаемая величина δ_∞ при энергии первичных электронов *кэв* равна 10^3 * и величина τ/T для чистых монокристаллических фотопроводников (CdS) достигает 10^4. Однако наблюдаемые значения вместо ожидаемой величины 10^7 не превышают 10^2—10^3, так что фактор

* Если принять, что на образование одного вторичного электрона затрачивается 120 *эв*.

фотоэлектрического усиления оказывается меньше единицы. Причиной этого, согласно Розе [1], являются значительная рекомбинация и соответственно малые времена жизни (10^{-10} и 10^{-13} *сек* вместо 10^{-3}—10^{-4} *сек* в CdS) возбужденных носителей в тонких слоях (~ 1 *мк*). Столь тонкие слои практически не могут быть сделаны монокристаллическими и обладают поэтому большим числом дефектов — центров захвата и рекомбинации, которое может достигать 10^{19} *см*$^{-3}$ в отличие от 10^{14}—10^{16} *см*$^{-3}$ в монокристаллах CdS. Другой причиной может быть недостаточное пополнение через контакт, которое связано с наличием потенциального барьера на границе диэлектрика с металлической подложкой, что препятствует инъекции электронов в зону проводимости слоя.

Инъекция электронов из контакта, обеспечивающая достаточное или избыточное пополнение, может быть создана применением омического или электронного контакта. В этом случае электроны, вводимые из контакта, связываясь в приконтактной области, создают избыточную концентрацию свободных и связанных электронов и образуют объемный заряд. Объемный заряд экранирует приложенное поле и понижает ток инъекции в слой до величины тока, определяемого стационарной концентрацией электронов в слое. Если толщина приконтактной области мала по сравнению с толщиной слоя, стационарная концентрация практически во всей толще слоя равна n_∞ и определяется только возбуждением и рекомбинацией из условия нейтральности, независимо от величины инъекции, а ток сквозь слой подчиняется закону Ома в соответствии с выражением (1). Если величина приконтактной области сравнима с толщиной слоя, инъекция электронов из контакта и их связывание на дефектах могут существенно влиять на концентрацию электронов во всем слое, нарушать условие нейтральности и искажать форму вольтамперных характеристик.

Изменение концентрации возбужденных электронов обусловлено влиянием инъекции на процесс захвата и рекомбинации носителей. Будем считать, что механизм рекомбинации носителей состоит в захвате свободных электронов пустыми электронными ловушками с последующей рекомбинацией их со свободными дырками, а также в рекомбинации свободных электронов с дырками, предварительно захваченными пустыми дырочными ловушками. Заполнение электронных ловушек электронами, инъецированными из контакта, уменьшает как вероятность захвата свободных электронов, так и вероятность их рекомбинации со связанными дырками. Первое объясняется уменьшением числа пустых ловушек, второе — уменьшением числа связанных дырок вследствие увеличения вероятности рекомбинации свободных дырок со связанными в ловушках электронами. Таким образом, инъекция электронов из контакта и их захват приводят к увеличению времени жизни и повышению концентрации возбужденных электронов.

С инъекцией связано наличие принципиально неустранимых темновых токов. Однако, как мы указывали [2], связывание электронов на ловушках при большом их числе и достаточно малой вероятности теплового освобождения электронов из ловушек может существенно ограничить величину темновых токов.

1. РАСЧЕТ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Ниже приводится расчет тока стационарной возбужденной проводимости и темнового тока при наличии инъекции электронов через контакт с учетом их захвата и образования полей объемного заряда при вышеуказанном механизме рекомбинации. При расчете решаются совместно уравнение непрерывности

$$j = enuE$$

ы уравнение Пуассона

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi \frac{\rho(n)}{\varepsilon},$$

где x — координата, отсчитываемая от входного контакта; ε — диэлектрическая постоянная, и не учитываются диффузионная и дырочная компоненты тока. Стационарная плотность заряда равна

$$\rho(n) = e(n + n_л - p - p_л),$$

где n и p — соответственно концентрации свободных, а $n_л$ и $p_л$ — связанных электронов и дырок. Стационарные концентрации $n_л(n)$, $p_л(n)$, $\rho(n)$ определяются с учетом возбуждения пар в свободной и занятой зонах, захвата носителей соответствующими ловушками, термического освобождения захваченных носителей и их рекомбинации со свободными носителями противоположного знака из следующих условий равновесия:

для свободной зоны

$$dn/dt = f - b_n n(N - n_л) + b_n \Theta_n n_л - d_n n p_л; \qquad (2а)$$

для уровней электронных ловушек

$$dn_л/dt = b_n n(N - n_л) - b_n \Theta_n n_л - d_p p n_л; \qquad (2б)$$

для уровней дырочных ловушек

$$dp_л/dt = b_p p(P - p_л) - b_p \Theta_p p_л - d_n n p_л; \qquad (2в)$$

для занятой зоны

$$dp/dt = f - b_p p(P - p_л) + b_p \Theta_p p_л - d_p p n_л, \qquad (2г)$$

где $f = j_p \delta_\infty / eL$ — число пар, образуемых в единицу времени в единице объема; N и P — концентрации электронных и дырочных ловушек соответственно; b_n и b_p — коэффициенты захвата электронов и дырок соответствующими ловушками; d_n и d_p — коэффициенты рекомбинации свободных электронов и дырок со связанными носителями противоположного знака; $\Theta_n = N_c \exp(-W_n/kT)$; $\Theta_p = N_v \exp(-W_p/kT)$; N_c и N_v — эффективные плотности состояний в свободной и занятой зонах соответственно; W_n — разность между энергетическими уровнями для свободной зоны и электронных ловушек; W_p — разность между энергетическим уровнем дырочных ловушек и верхним уровнем занятой зоны; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Расчет по вышеприведенным уравнениям может быть доведен до вольтамперных характеристик в следующих случаях.

Если захватом дырок (и рекомбинацией электронов со связанными дырками) можно пренебречь ($b_p = 0$, $b_n = b$, $\Theta_n = \Theta$), то

$$p_л = 0; \quad n_л = N - \frac{\Theta N + \frac{f}{b}}{\Theta + n}, \quad p = \frac{f}{d n_л}.$$

Расчет в этом случае позволяет получить, во-первых, рассмотренные нами ранее [2] вольтамперные характеристики для темновых токов, связанных с инъекцией электронов в диэлектрик; во-вторых, вольтамперные характеристики при наличии возбуждения в предположении что объемным зарядом свободных носителей обоих знаков можно пренебречь ($\rho(n) = e n_л = N - \left(\Theta N + \frac{f}{b}\right)/(\Theta + n)$). Эти характеристики выражаются в пара-

метрическом виде:

$$\frac{V}{L} = \frac{j}{eun_\infty}\left\{1 - \frac{x_0}{L}\frac{n_\infty}{n_L}\left(1 - \frac{n_\infty}{n_0}\right)\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\Theta}{n_L} + \frac{\Theta}{n_0}\right)\right]\right\}, \qquad (3a)$$

$$j = \frac{4\pi e^2 u N n_\infty L}{\varepsilon}\left\{1 + \frac{\Theta}{n_\infty}\left[\ln\left(1 - \frac{n_\infty}{n_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{n_\infty}{n_L}\right) - \left(\frac{\Theta}{n_L} - \frac{\Theta}{n_0}\right)\right]\right\}. \qquad (3б)$$

Здесь $x_0 = \frac{\varepsilon j}{4\pi e^2 u N n_\infty}$ характеризует ширину приконтактной области (при $\Theta = 0$); n_0 — концентрация свободных электронов у входного контакта (при $x = 0$) характеризует уровень инъекции (при контакте металл — диэлектрик n_0 определяется из условия Пекара [3,4]); n_L — концентрация свободных электронов у противоположного контакта ($x = L$); $n_\infty = f_l bN$ — концентрация свободных электронов, определяемая из условия нейтральности $\rho(n_\infty) = 0$. При изменении параметра n_L от n_∞ до n_0 V/L и j изменяются от 0 до ∞.

В случае, когда тепловым освобождением из ловушек можно пренебречь ($\Theta = 0$), $\rho(n) = e\left(N - \frac{f}{bn}\right)$, зависимость концентрации свободных электронов от x и вольтамперные характеристики выражаются в явном виде *:

$$\frac{n}{n_\infty} = \left[1 - \left(1 - \frac{n_\infty}{n_0}\right)\exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)\right]^{-1}, \qquad (4)$$

$$\frac{V}{L} = \frac{j}{eun_\infty}\left\{1 - \frac{x_0}{L}\left(1 - \frac{n_\infty}{n_0}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{L}{x_0}\right)\right]\right\}. \qquad (5)$$

Вольтамперные характеристики с учетом захвата как электронов, так и дырок и рекомбинации свободных электронов и дырок со связанными носителями противоположного знака можно получить, приняв, что коэффициенты захвата и рекомбинации электронов и дырок равны друг другу ($b_n = b_p = d_n = d_p = b$), и пренебречь тепловым освобождением связанных носителей ($\Theta_л = \Theta_p = 0$). Тогда

$$n_л = N - \frac{N}{N+P}\frac{f/b}{n}; \quad p_л = \frac{P}{N+P}\frac{f/b}{n}; \quad p = \frac{f/b}{N + P - \frac{f}{bn}}.$$

Связывание дырок уменьшает их рекомбинацию со связанными электронами, что приводит к увеличению объемного заряда связанных электронов, в точности компенсирующего объемный заряд связанных дырок при одинаковых коэффициентах связывания и рекомбинации. Поэтому $\rho(n) = e\left(N - \frac{f}{bn}\right)$ и, следовательно, вольтамперная характеристика сводится к выражению (3) вне зависимости от количества и степени заполнения дырочных ловушек.

Вольтамперные характеристики темновой и возбужденной проводимостей диэлектрика (полупроводника), содержащего электронные ловушки и донорную примесь с концентрацией $N_д$, можно получить, если пренебречь рекомбинацией дырок через нейтральные доноры по сравнению с рекомбинацией через отрицательно заряженные ловушки и принять фактор

* Аналогичные, но более сложные выражения при $\Theta \neq 0$ можно получить и с учетом объемного заряда связанных дырок.

теплового освобождения с доноров $\Theta_д = \Theta$ *. Тогда

$$\rho(n) = N - \frac{\Theta N + \Theta N_д + \frac{f}{b}}{\Theta + n}$$

и вольтамперные характеристики выразятся соотношениями (3а) и (3б), если заменить f/b величиной $\Theta N_д + \frac{f}{b}$, т. е. принять $n_\infty = \frac{\Theta N_д + \frac{f}{b}}{N}$.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Для рассмотрения вольтамперных характеристик введем безразмерные величины тока $\eta = \varepsilon j / 4\pi e^2 u N^2 L$ и приложенного напряжения $\omega = (V/L)/(2\pi e N L/\varepsilon)$, при этом зависимость ω от η выражается через безразмерные параметры: n_0/N (уровень инъекции), Θ/N (тепловое освобождение), $n_\infty/N = f/bN^2$ (величина возбуждения).

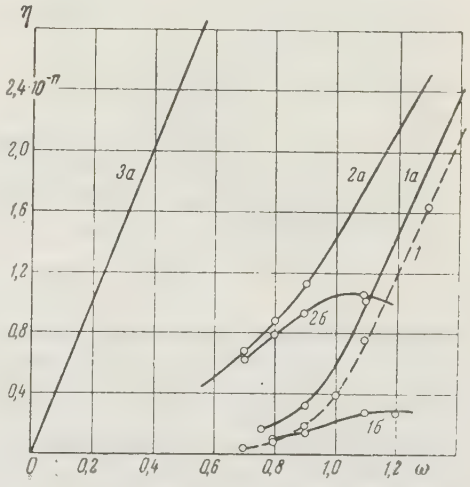


Рис. 1. Вольтамперные кривые темнового тока (пунктирная кривая *1*); тока при наличии возбуждения (кривые *1а*, *2а*, *3а*) и тока вп (кривые *1б*, *2б*) при $n_0/N = 10^{-12}$; $n_0/N = 10^{-10}$ и разных уровнях возбуждения: $n_\infty/N = 10^{-12}$ (кривые *1а*, *1б*); $n_\infty/N = 10^{-11}$ (кривые *2а*, *2б*); $n_\infty/N = n_0/N = 10^{-10}$ (кривая *3а*)

Вольтамперные характеристики при наличии и в отсутствие возбуждения при некоторых уровнях инъекции n_0 и теплового освобождения Θ разных уровнях возбуждения показаны на рис. 1. При избытке концентрации электронов у контакта ($n_0 > n_\infty$) количество введенных в приконтактную область электронов, объемный заряд которых стремится компенсировать приложенное поле, увеличивается с ростом приложенного напряжения, а приконтактная область соответственно расширяется. При малых полях (токах)** объемный заряд мал и величина приконтактной области оказывается значительно меньше толщины слоя. При этом вольтамперная кривая выражается прямой, проходящей через начало координат $j = en_\infty uV/L$, а ее наклон соответствует концентрации (n_∞), созданной в слое электронным или фотовозбуждением, а при наличии донорных уровней и термическим возбуждением с них. Темновые токи, связанные с инъекцией (при $n_\infty = 0$) [2], на начальном участке подчиняются квадратичному закону

$$j = \frac{9\varepsilon u V^2 \Theta}{32\pi L^3 (\Theta + N)} \qquad (6)$$

оказываются тем меньше, чем больше число ловушек и чем меньше

* Расчет темновой проводимости при наличии мелких электронных ловушек ($\Theta \gg n$) и глубоких доноров ($\Theta_д \ll n$) проведен С. И. Пекаром [4].

** Когда второй член в фигурных скобках в выражениях (3а), (4), и (5) значительно меньше единицы.

величина теплового возбуждения Θ. Рост числа введенных электронов и расширение приконтактной области с ростом приложенного напряжения приводят к рассмотренному выше уменьшению числа пустых электронных и заполненных дырочных ловушек, увеличению стационарной концентрации и возрастанию не только темнового тока, но и тока при наличии возбуждения быстрее, чем по закону Ома. При больших полях (токах) происходит расширение приконтактной области на всю толщу слоя, т. е. выравнивание концентраций свободных и связанных электронов во всем слое до их концентраций у контакта. При этом концентрация свободных электронов во всем слое стремится к n_0, поле объемного

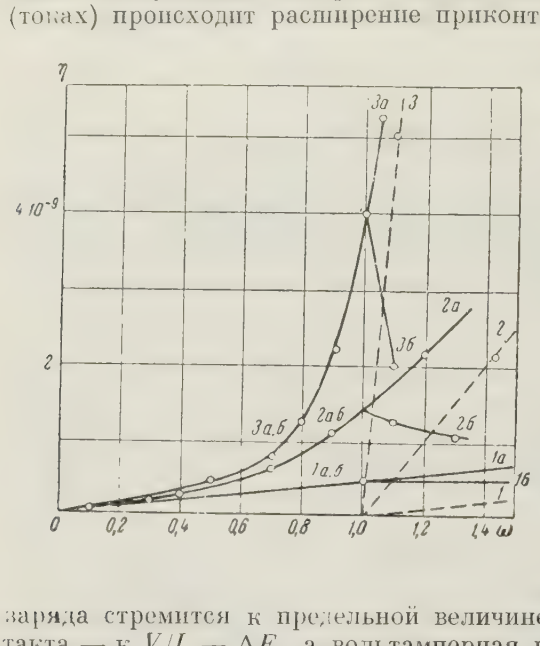


Рис. 2. Вольтамперные характеристики темнового тока (пунктирные кривые *1, 2, 3*); тока при наличии возбуждения (кривые *1а, 2а, 3а*) и тока вп (кривые *1б, 2б, 3б*) при $\Theta/N = 0$, $n_\infty/N = 10^{-9}$ и различных уровнях инъекции: $n_0/N = n_\infty/N = 10^{-9}$ (кривые *1, 1а, 1б*); $n_0/N = 10^{-8}$ (кривые *2, 2а, 2б*); $n_0/N = 10^{-7}$ (кривые *3, 3а, 3б*)

заряда стремится к предельной величине $\Delta E = 2\pi L\rho(n_0)/\varepsilon$, поле у контакта — к $V/L - \Delta E$, а вольтамперная кривая стремится к предельной прямой $j = en_0u\left(\frac{V}{L} - \Delta E\right)$. Предельная прямая сдвинута относительно начала координат на величину ΔE и имеет наклон, соответствующий концентрации n_0 у контакта (рис. 2), независимо от величины уровней возбуждения (рис. 1), теплового освобождения электронов из ловушек (рис. 3) или с донорных уровней.

Увеличение тока с ростом возбуждения связано, с одной стороны, с увеличением концентрации свободных электронов; с другой стороны, с уменьшением поля объемного заряда и ростом тока через контакт. Первое проявляется в увеличении крутизны начального участка вольтамперной кривой, второе — в сдвиге предельной прямой в сторону меньших полей от $n_\infty = 0$ (кривая *1*, рис 1) до $n_\infty = n_0$ (кривая *3а*, рис. 1). Уменьшение объемного заряда при возбуждении связано с рекомбинацией части связанных электронов с возбужденными дырками и с компенсацией отрицательного объемного заряда связанных (и свободных) электронов положительными объемными зарядами связанных (и свободных) дырок.

Разность токов при наличии и в отсутствие возбуждения — ток возбужденной проводимости (ток вп) — обусловлена в большом интервале напряжений увеличением концентрации свободных электронов за счет возбуждения и, пока темновые токи достаточно малы, практически следует за кривой тока при наличии возбуждения. Однако резкий рост темнового тока приводит к замедлению роста тока вп, а затем к его уменьшению; в пределе, когда вольтамперные кривые при наличии и в отсутствие возбуждения стремятся к предельным прямым, ток вп стремится к некоторой предельной величине $j = en_0u2\pi L\Delta\rho(n_0)/\varepsilon$, обусловленной изменением поля объемного заряда $2\pi L\Delta\rho\ (n_0)$ под действием возбуждения при неизменной концентрации n_0. Максимальная величина тока вп растет с увеличением уровня возбуждения, однако уменьшение степени заполнения электронных и увеличение степени заполнения дырочных ло

вушек, а следовательно увеличение вероятности захвата и рекомбинации, будут приводить к отставанию роста тока вп от роста уровня возбуждения и к уменьшению коэффициента усиления тока с ростом возбуждения.

Термическое возбуждение электронов с донорных уровней также вызывает повышение концентрации свободных электронов и компенсацию отрицательного объемного заряда связанных электронов положительным объемным зарядом дырок на донорных уровнях. Таким образом, увеличение концентрации донорных уровней или повышение степени их термического возбуждения будет вызывать деформацию вольтамперных

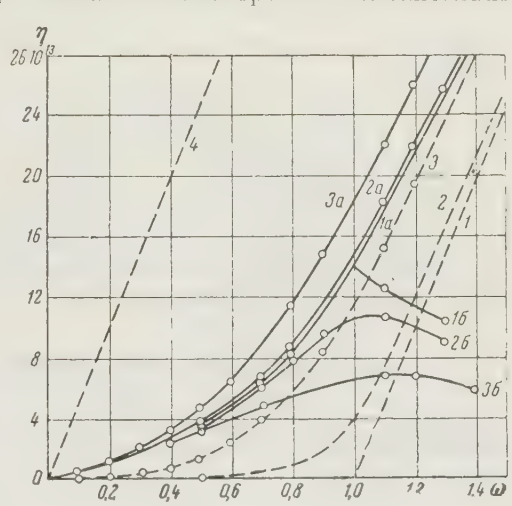


Рис. 3. Вольтамперные кривые темнового тока (пунктирные кривые *1*, *3*, *4*); тока при наличии возбуждения (кривые *1а*, *2а*, *3а*) и тока вп (кривые *1б*, *2б*, *3б*) при $n_0/N = 10^{-8}$; $n_\infty/N = 10^{-9}$ и разных уровнях теплового освобождения: $\Theta/N = 0$ (кривые *1*, *1а*, *1б*); $\Theta/N = 10^{-10}$ (кривые *2*, *2а*, *2б*); $\Theta/N = 10^{-9}$ (кривые *3*, *3а*, *3б*); $\Theta/N = \infty$ (кривая *4*)

ривых, аналогичную только что рассмотренной. При этом, однако, будут величиваться не токи вп, а темновые токи.

Влияние инъекции на форму вольтамперных кривых и величину тока наиболее отчетливо проявляется в отсутствие теплового освобождения з ловушек и доноров (рис. 2). При этом темновой ток, вплоть до полного аполнения ловушек электронами из контакта (т. е. до $\omega < 1$), отсутствует и ок сквозь слой является непосредственно током вп. При нейтральном онтакте ($n_0 = n_\infty$, кривая *1а*), когда избыток носителей у контакта отутствует, ток сквозь слой подчиняется закону Ома во всем интервале напряжений, а ток вп (при $\omega > 1$) стремится к постоянной величине, вследствие появления и возрастания темнового тока, связанного с инъекцией. ри этом степень заполнения электронных ловушек наименьшая, а дырочных — наибольшая; вероятность захвата и рекомбинации — наибольшая и концентрация возбужденных электронов и соответственно ток — наименьшие. Увеличение уровня инъекции электронов в слой и заполнение электронных ловушек вызывают рост концентрации свободных электронов и увеличение тока сквозь слой тем большие, чем больше уровень инъекции (кривые *2а*, *2б* и *3а*, *3б*).

В отсутствие теплового освобождения ($\Theta = 0$) и возбуждения ($n_\infty = 0$) предельная величина поля объемного заряда ΔE — наибольшая и соответствует полному заполнению ловушек. При наличии теплового освобождения степень заполнения электронных ловушек и предельная величина объемного заряда уменьшаются тем больше, чем больше Θ, а кривые, как показано на рис. 3, сдвигаются соответственно в сторону меньших полей, стремясь в пределе при $\Theta \to \infty$ к прямой *4*. При бо́льших Θ заметные темновые токи появляются и начинают резко возрастать при меньших приложенных напряжениях; максимальная величина тока вп уменьшается вследствие роста вероятности захвата свободных электронов на освободившихся ловушках.

Величина объемного заряда и ее предельное значение определяются равновесием между инъекцией электронов в слой и захватом их ловушками, с одной стороны, и их освобождением из ловушек, с другой стороны. Поэтому при уменьшении уровня инъекции поле объемного заряда будет

уменьшаться в пределе до нуля при $n_0 \to n_\infty$, а вольтамперная кривая сдвигаться в сторону меньших напряжений, в пределе к началу координат.

Проведенное рассмотрение показывает, что при инъекции носителей в зону проводимости тонких слоев диэлектриков с большим числом ловушек можно получить большое усиление и при достаточно малых темновых токах, если уровень возбуждения и степень теплового освобождения электронов из ловушек достаточно малы, так что эти ловушки близки к заполнению.

Представляет интерес также случай, когда инъекция через контакт мала или вообще отсутствует. При этом прохождение тока возможно за счет возбуждения пар в слое, движения электронов и дырок к противоположным электродам и их рекомбинации на электродах. В этом случае максимальная величина тока ограничивается числом пар, образуемых в слое в единицу времени, и, следовательно, усиление не может превышать δ_∞ *. Однако имеется принципиальная возможность исключения темновых токов, связанных с инъекцией через контакт.

3. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Приведем некоторые результаты экспериментального исследования возбужденной проводимости, проведенного на тонких (0,3—0,4 *мк*) пленках Al_2O_3, полученных окислением в винокислом электролите алюминия

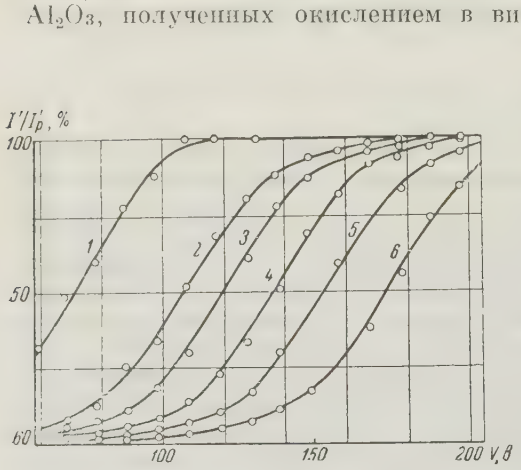


Рис. 4

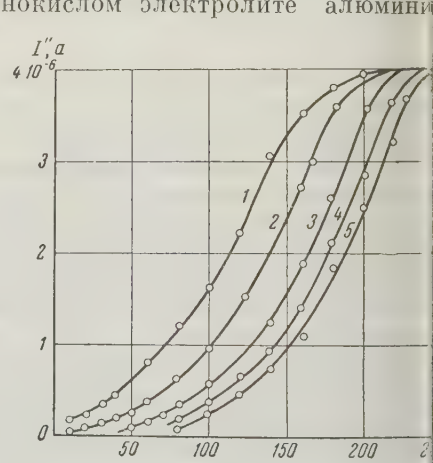


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость I'/I'_p от V при различных значениях I'_p: 10^{-8} *а* (кривая 1), 10^{-7} *а* (кривая *2*); $3 \cdot 10^{-7}$*а* (кривая *3*); 10^{-6} *а* (кривая *4*); $3 \cdot 10^{-6}$*а* (кривая 5), 10^{-5} *а* (кривая *6*)

Рис. 5. Зависимость I'' от V при $I'_p = 4 \cdot 10^{-6}$ *а* и различных значениях I_p: 10^{-7} (кривая *1*); $3 \cdot 10^{-8}$ *а* (кривая *2*); 10^{-8}*а* (кривая *3*); $3 \cdot 10^{-9}$*а* (кривая *4*); 0 (кривая 5)

с длительной (до 48 *час*) выдержкой в электролите при максимальном напряжении на ванне. Исследование проводилось методом электронного контакта [5]. Контактный луч с энергией 700 *эв* простреливал пленку приблизительно на 5% ее толщины [6]. При энергии возбуждающего луча 12 *кэв* происходил прострел электронами пленки и обеспечивался максимум возбужденной проводимости. Диаметр пятна составлял приблизительно 3 *мм*.

* Усиление может быть и больше δ_∞, если происходит размножение вторичных электронов в слое или если протекание тока приводит к инъекции носителей из контакта вследствие образования у контакта сильных полей.

Зависимости отношения тока I' сквозь слой под действием контактного луча к току I'_p этого луча от разности потенциалов на слое V (рис. 4) иллюстрируют изменение тока сквозь слой диэлектрика при изменении уровня инъекции носителей через контакт, а вольтамперные характеристики тока I'' сквозь слой под действием двух лучей при токе I_p возбуждающего

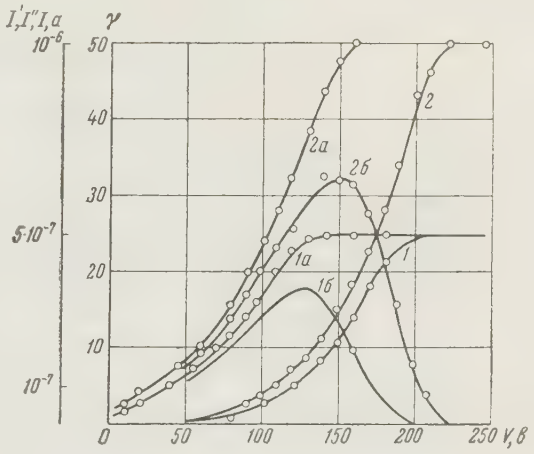


Рис. 6. Зависимость I' (кривые *1*, *2*); I'' (кривые *1а*, *2а*); I и γ (кривые *1б*, *2б*) от разности потенциалов V при $I'_p = 2 \cdot 10^{-8}$ *а* и различных значениях I'_p: $5 \cdot 10^{-7}$*а* (кривые *1*, *1а*, *1б*); 10^{-6} *а* (кривые *2*, *2а*, *2б*)

луча в качестве параметра (рис. 5) иллюстрируют влияние уровня возбуждения. Кривые рис. 4, 5 указывают на то, что мы имеем дело с токами сквозь диэлектрик с большим количеством электронных ловушек при избытке носителей у контакта, созданном инъекцией, что приводит к созданию больших полей объемного заряда. Уменьшение уровня инъекции и увеличение уровня возбуждения приводят к параллельному сдвигу кри-

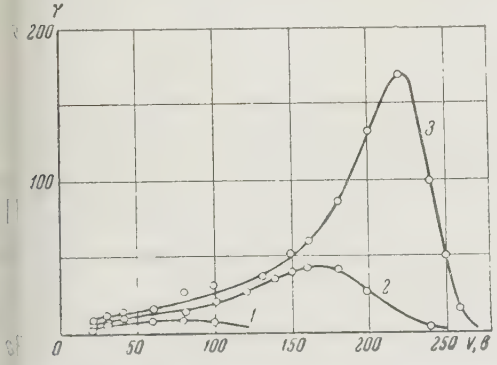


Рис. 7. Зависимость γ от V при $I'_p = 10^{-5}$*а* и различных значениях I: 10^{-6}*а* (кривая *1*); 10^{-7}*а* (кривая *2*); 10^{-8}*а* (кривая *3*)

вых к началу координат, объяснимому уменьшением полей объемного заряда. Концентрация ловушек, определенная из кривых, имеет порядок 10^{18} *см*$^{-3}$. При полях, соответствующих условиям опыта ($\sim 10^6$ *в/см*), необходимо принимать во внимание также и эффекты сильного поля; однако, согласно [7], эффекты сильного поля для подобных слоев Al_2O_3 не сказываются вплоть до полей $\sim 5 \cdot 10^6$ *в/см*.

На рис. 6 приведены зависимости тока I' под действием одного контактного луча, тока I'' под действием двух лучей и их разности — тока вп I от разности потенциалов на слое. Кривые показывают, что максимальная величина тока I'' ограничивается током контактного луча. Так как ток I' возрастает с ростом V, то ток вп I проходит через максимум и затем падает. Рост тока вп с ростом тока контактного луча еще до максимума говорит в пользу того, что уровень инъекции играет не только ограничивающую роль, но и влияет на рекомбинацию, которая уменьшается с увеличением уровня инъекции. Кривые рис. 7 показывают, что усиление тока при

помощи возбужденной проводимости (коэффициент возбужденной проводимости $\gamma = I_в/I_т$) возрастает при уменьшении уровня возбуждения, достигая на наших образцах величин порядка 200.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные находятся в качественном соответствии с представлениями о механизме возбужденной проводимости, развитыми в настоящей работе, хотя рассматриваемые слои Al_2O_3 и не являются в этом смысле достаточно хорошим объектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rose, Proc. I. R. E., 1955, **43**, 12, 1850.
2. Н. Л. Яснопольский, А. П. Алексеева, Тр. 2-й Всесоюзной конференции по физике диэлектриков (1958 г.), Изд. АН СССР, 1960.
3. С. И. Пекар, ЖЭТФ, 1940, **10**, 11, 1210.
4. С. И. Пекар, ЖЭТФ, 1941, **11**, 6, 708.
5. Н. Л. Яснопольский, А. П. Алексеева, Т. И. Кофанова, Радиотехника и электроника, 1959, **4**, 5, 857.
6. I. R. Young, Phys. Rev., 1956, **103**, 10, 292.
7. С. С. Гутин, ЖТФ, 1950, **20**, 10, 1210.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

УСИЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТОКОВ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. И. Пятницкий

Исследовалось поведение электронно-дырочных переходов в германии и кремнии при облучении электронами поверхности базового слоя в диоде с целью усиления электронного тока.

При напряжении на p — n-переходе, приложенном в обратном направлении, коэффициент усиления α, равный отношению приращения обратного тока к току луча электронов $\Delta i_{обр}/i_1$, достигает значений (1,5—1,7)·$\cdot 10^3$ при энергии электронов 12—15 *кэв*. Величина коэффициента α остается неизменной при изменении напряжения на переходе V_2 в диапазоне 0,5—50 *в*. Дальнейшее повышение V_2 приводит к увеличению α. Коэффициент α зависит от плотности тока облучающих диод электронов j_1, уменьшаясь с повышением j_1. Наблюдается снижение коэффициента усиления со временем облучения, проявляющееся в большей степени при малых энергиях бомбардирующих электронов, а также возрастание обратного темнового тока, достигающего насыщения в течение времени облучения. Это возрастание темнового тока зависит от плотности тока электронного луча и других факторов. После прекращения облучения эти явления постепенно сглаживаются и облучаемая поверхность приходит к начальному состоянию.

В работе исследовалось поведение электронно-дырочных переходов германии и кремнии при их облучении электронами с целью усиления ектронных токов.

Известно, что использование электронов больших энергий для усиле-ия токов не может быть рекомендовано вследствие образования дефектов ренкеля при бомбардировке полупроводников электронами (например, я германия при энергии электронов свыше 380 *кэв* [1]). Для этой цели огут быть использованы электроны небольших и средних энергий [2—5]. днако этот вопрос исследован недостаточно, что и послужило основани-для данной работы. Бо́льшая часть измерений была проведена на гер-ниевых p — n-переходах диаметром 4,5 *мм*, полученных вплавлением ин-я в германий. Изготовленные переходы подвергались электролитическо-му и химическому травлению, промывке и сушке, после чего поступали измерения. Обратные напряжения у таких p—n-переходов достигли 0 *в* для лучших образцов при обратном токе порядка 1 *ма*, что свиде-льствует о достаточно хорошем качестве переходов.

Принципиальная схема установки для измерений приведена на рис. 1. хема позволяла проводить измерения как на постоянном токе, так и импульсном режиме при подаче соответствующих импульсов от импуль-ого или звукового генератора на модулятор электронной пушки. Во бежание подсветки светом от накаленного катода пушки ось ее была сколько сдвинута в сторону и электронный луч направлялся на диод и помощи магнитного поля. Диоды устанавливались за экраном, вы-завшим узкий пучок из потока электронов, падавших на него. Там же экраном был помещен коллектор вторичных электронов. При использо-нии импульсной схемы измерения первичного и наведенного токов произ-дились при помощи осциллографа ЭО-7 и лампового вольтметра путем мерения падения напряжения на нагрузочных сопротивлениях R_1 и

Для измерений в схеме постоянного тока последовательно с сопротив-

лениями устанавливались гальванометры g_1 и g_2. При необходимости нагрузочные сопротивления закорачивались. Ламповый вольтметр и ос циллограф переключались при помощи ключа для измерения первичного тока i_1 или для измерения тока i_2. Все измерения выполнены при непре рывной откачке в вакууме порядка $(1-2)\cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. В отдельных слу чаях измерения проводились в вакууме $5\cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст.

Предварительные измерения показали значительное влияние на ве личину наблюдаемого эффекта усиления состояния поверхности образца, скорости первичных электронов и других факторов, о которых будет сказано ниже.

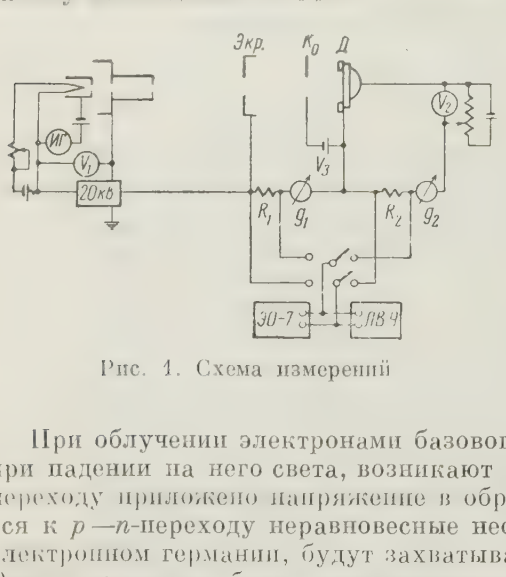


Рис. 1. Схема измерений

Облучение диода электрона ми производилось со стороны базового слоя при напряжении на переходе, приложенном в об ратном направлении. В отдель ных случаях можно было заме тить эффект усиления и при на пряжении, приложенном в пря мом направлении. Величина та кого эффекта очень невелика и не превышала 1% от величины усиления обратного тока.

При облучении электронами базового слоя диода в нем, так же как и при падении на него света, возникают пары электрон — дырка, и если к переходу приложено напряжение в обратном направлении, то движущи еся к p—n-переходу неравновесные неосновные носители, т. е. дырки в электронном германии, будут захватываться полем и уходить за переход. Этот поток дырок будет компенсироваться током электронов из дырочной части в электронную. Происходящее тем самым увеличение обратного тока может значительно превосходить величину тока облучающего пуч ка электронов, поскольку на образование одной пары электрон — дырка в германии требуется лишь около 3,7 *эв*. Обозначая прирост тока чере переход в обратном направлении $\Delta i_{\text{обр}} = i_2 - i_s$, где i_2 — обратный ток при облучении; i_s — обратный ток в отсутствие облучения, можно рас сматривать как коэффициент усиления величину $\alpha = \Delta i_{\text{обр}}/i_1$ или, в том случае, если $i_2 \gg i_s$, $\alpha \simeq i_2/i_1$.

На рис. 2 приведены результаты измерений зависимости коэффициента усиления α от энергии бомбардирующих электронов. Кривая $\alpha = f(eV_1)$ получена при обратном напряжении на переходе 10 *в*. Чтобы исключить влияние тока вторичных электронов, коллектор находился при потенциале -50 *в*. Измерения сделаны при частоте модуляции электронного луча 40 *г*

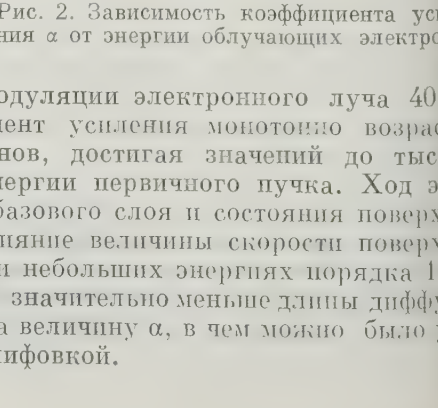


Рис. 2. Зависимость коэффициента усил ния α от энергии облучающих электрон

Как следует из графика, коэффициент усиления монотонно возраста ет с увеличением энергии электронов, достигая значений до тысяч и более при достаточно большой энергии первичного пучка. Ход эти характеристик зависит от толщины базового слоя и состояния поверхно сти германия. Особенно большое влияние величины скорости поверхно стной рекомбинации проявляется при небольших энергиях порядка 1 к и ниже. Толщина базового слоя была значительно меньше длины диффуз онного смещения L, однако влияла на величину α, в чем можно было уб диться, уменьшая толщину базы шлифовкой.

Зависимости, приведенные на рис. 3, относятся к двум образцам переходов, изготовленных на германии с удельным сопротивлением $\rho = 16-18$ *ом·см* и диффузионной длиной дырок $L = 1{,}7-1{,}9$ *мм*. После проведения измерений, данные которых иллюстрируются кривой *2*, трубка с находящимся в ней диодом была оставлена на установке на два дня;

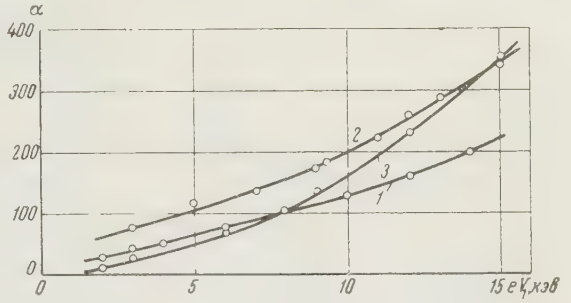


Рис. 3. Изменение коэффициента усиления α в зависимости от состояния поверхности германия. Характеристики $\alpha = f(eV_1)$:

1 — для диода № 827; *2* — для диода № 941; *3* — для диода № 941 после пребывания в вакууме в атмосфере паров замазки

в течение этого времени пары замазки не вымораживались, после этого вновь были проведены измерения коэффициента α (кривая *3*). Из сопоставления кривых *2* и *3* можно уяснить влияние поверхностных явлений. Пребывание в атмосфере паров замазки, увеличившее скорость поверхностной рекомбинации, сильно снизило коэффициент α в области малых энергий облучающих электронов. При этом коэффициент α остался практически неизменным в области энергий 15 *кэв*, очевидно, в силу того обстоятельства, что повышение энергии электронов, увеличивающее глубину зарождения электронно-дырочных пар, значительно уменьшает при этом влияние поверхностной рекомбинации. В ходе всех этих измерений величина напряжения на переходе составляла —50 *в*.

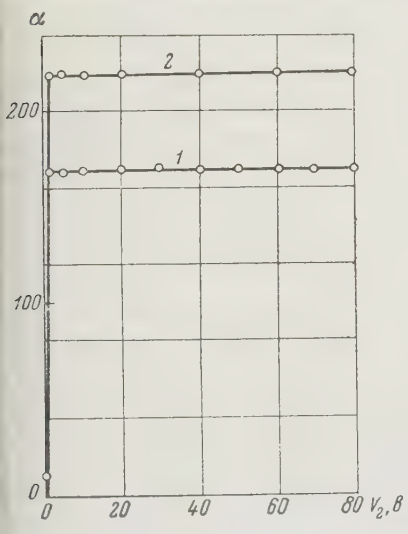


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления α от напряжения на электронно-дырочном переходе V_2:

1 — при $eV_1 = 8$ *кэв*; *2* — при $eV_1 = 10$ *кэв*

Зависимость коэффициента усиления α от величины напряжения на переходе приведена на рис. 4 для значений энергии электронного пучка $eV_1 = 8$ *кэв* и $eV_1 = 10$ *кэв*. В широком диапазоне значений V_2 величина коэффициента оказывается не зависимой от напряжения на переходе. Насыщение характеристик наблюдается уже при напряжении 0,3—0,4 *в*, хотя в отдельных случаях отмечалось отсутствие насыщения характеристик вплоть до напряжений 10—15 *в*.

В отсутствие напряжения на переходе обычно наблюдается небольшой эффект усиления, хотя в отдельных случаях он практически отсутствовал.

Дальнейшее повышение напряжения на переходе зачастую приводит к увеличению коэффициента α, как это показано на рис. 5. Здесь кривая *1* получена в начале, а *2* — после проведения измерений в течение 4 *час*. Это увеличение величины α не связано с могущим иметь место нагреванием перехода, оно полностью повторяется при повышении или снижении

напряжения и должно быть отнесено за счет повышения градиента потенциала, главным образом внутри области n-германия, и вызываемого тем самым улучшения условий для движения дырок по полю к p—n-переходу.

Величина коэффициента усиления α существенным образом зависит от плотности тока электронов, падающих на базовый слой. Измерения показали, что уже при плотности тока электронов порядка 0,1 *мка/см*² происходит значительное уменьшение коэффициента α с повышением плотности тока. Характеристика зависимости коэффициента α от плотности тока облучающих диод электронов приведена на рис. 6. Эта зависимость не является следствием влияния нагрузочного сопротивления, включенного в цепь тока i_2, или нагревания перехода током, как это было установлено дополнительными измерениями. Следовательно, объяснения ну-

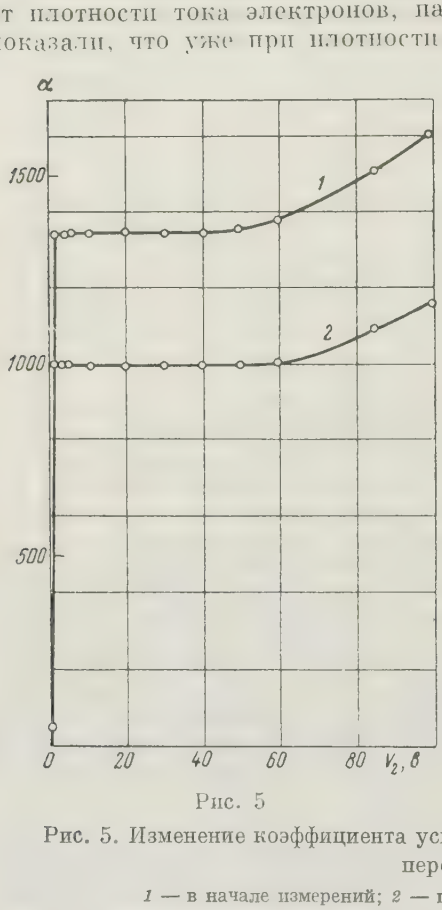


Рис. 5

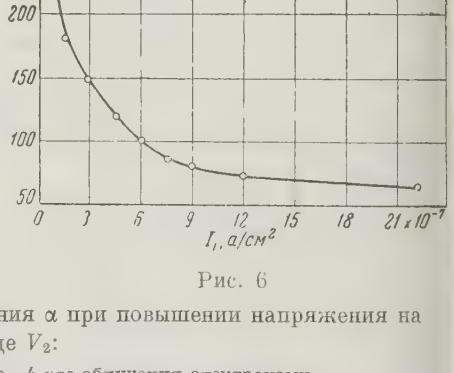


Рис. 6

Рис. 5. Изменение коэффициента усиления α при повышении напряжения на переходе V_2:

1 — в начале измерений; *2* — после 4 *час* облучения электронами

Рис. 6. Влияние плотности тока электронного пучка на величину коэффициента усиления α

жно искать в условиях возбуждения электронно-дырочных пар или же изменении рекомбинации дырок при увеличении плотности тока.

В ходе измерений была отмечена некоторая зависимость величины коэффициента α от частоты модуляции электронного пучка. Следует полагать, что здесь, как и в случае фотодиодов, частотная характеристика наведенного тока будет определяться толщиной базового слоя. При прекращении падения электронов на поверхность базового слоя время релаксации будет определяться в основном не рекомбинацией, а временем пролета к p—n-переходу дырок, возбужденных у поверхности базового слоя. Это время определяется из выражения

$$t_{\text{п}} = \frac{h^2}{D},$$

где h — толщина базового слоя; D — коэффициент диффузии неосновных носителей [6]. Следовательно, при $t_{\text{п}} \geqslant RC$ (R — нагрузочное сопротивление; C — емкость перехода и проводов) время релаксации будет определяться толщиной базы h. Здесь необходимо указать на существенную особенность поведения германиевых диодов при облучении их

вого слоя электронами, заключающуюся в уменьшении начального значения коэффициента α в первое время после начала облучения. Такие характеристики изменения коэффициента α со временем приведены на рис. 7. Кривые получены при энергии электронов 10 *кэв*.

Для выяснения закономерностей этого явления были проведены дополнительные измерения. Насколько удалось установить, величина

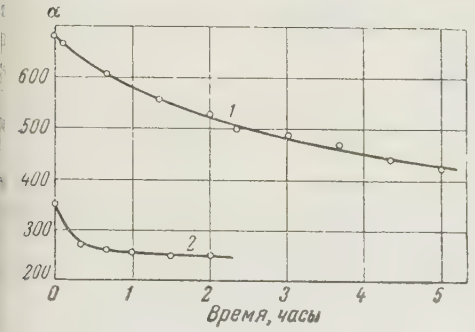


Рис. 7. Изменение коэффициента усиления α со временем облучения:

1 — при $j_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *асм*$^{-2}$; *2* — при $j_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ *асм*$^{-2}$

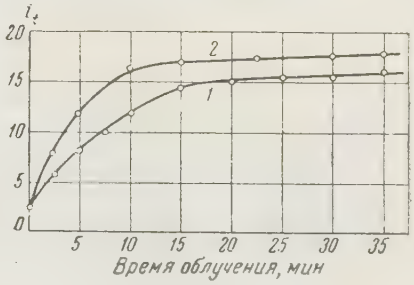


Рис. 8. Увеличение обратного тока через p — n-переход при облучении базового слоя электронами:

1 — при потенциале коллектора + 30 *в*; *2* — при — 30 *в*

спада α не зависит существенно от состояния вакуума для давлений $5 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. Увеличение плотности тока первичного пучка с $j_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ до $j_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ *асм*$^{-2}$ приводит к более резкому спаду величины α лишь в начальный период; явление спада проявляется больше при малых энергиях первичных электронов. Спустя некоторое время величина α обычно восстанавливается. С этим явлением, видимо, связан и другой факт, заключающийся в увеличении обратного темнового тока на p—n-переходе после облучения базового слоя электронами. Это возрастание тока не связано с нагреванием полупроводника, но зависит от напряжения на переходе V_2, силы первичного тока и знака потенциала на коллекторе, т. е. от того, отбирались ли от облучаемой поверхности вторичные электроны или нет. Иллюстрацией к сказанному служат кривые рис. 8, полученные при использовании схемы постоянного тока. Из рассмотрения кривых можно сделать вывод, что отбор части электронов с поверхности снижает величину возбужденного состояния германия, создаваемого облучением его электронами.

Кроме германиевых переходов нами были также опробованы образцы кремниевых диодов, изготовленных из кремния n-типа методом диффузии бора. При облучении диодов электроны были направлены на тонкую пленку бора (порядка 5—7 *мк*), прикрывающую p—n-переход. Как показали измерения, коэффициент усиления α для кремниевых диодов этого типа также достигал порядка 1000—1500 при $eV_1 = 15$ *кэв*.

Явление спада величины коэффициента α наблюдалось и в этом случае, хотя в значительно меньшей степени, чем при облучении открытой поверхности базового слоя.

Изменение со временем величины коэффициента усиления α осложняет возможность практического использования облучения p—n-перехода для усиления токов. Для решения вопроса о механизме уменьшения наведенного тока имеющийся экспериментальный материал должен быть расширен. Пока можно лишь предположить, что в основе этого явления лежат процессы, связанные с переходом носителей в длинно-временные ловушки у поверхности германия, т. е. с зарядкой базового слоя диода. По мере заполнения ловушек спад наведенного тока приостанавливается,

а после прекращения облучения происходит постепенное высвобождение носителей из ловушек и восстановление первоначального состояния.

Затронутые в данной работе вопросы потребуют еще дальнейшего изучения для окончательного суждения об эффективности этого метода усиления токов.

В заключение выражаю благодарность Н. В. Тимофееву за рекомендацию темы и неизменный интерес к работе, а также Р. М. Арановичу и Е. К. Орнат за помощь при проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Смирнов, П. А. Глазунов, Физика твердого тела, 1959, **1**, 9, 1379.
2. А. М. Бонч-Бруевич, Е. С. Гришин, У. Б. Солтамов, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, **22**, 5, 605.
3. У. Б. Солтамов, Е. С. Гришин, ЖТФ, 1958, **28**, 7, 1394.
4. Б. П. Ангелов, Е. М. Лобанов, С. В. Стародубцев, Докл. АН СССР, 1952, **85**, 4, 733.
5. K. Takeja, K. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, 2, 223.
6. С. М. Рывкин, ЖТФ, 1957, **27**, 8, 1676.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА АВТОЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ

А. С. Компанеец

Учтено влияние объемного заряда электронов, выходящих из металла, на автоэлектронную эмиссию. Потенциал под барьером определяется из уравнения Пуассона по методу самосогласованного поля, так что не требуется отдельный учет силы изображения. Для внебарьерного объемного заряда получается некоторое уточнение к формулам Айзенберга [3] и определяются пределы их применимости из строгого решения.

При вычислении прозрачности потенциального барьера для холодного спускания электронов из металла потенциальная энергия электрона под арьером предполагается состоящей из двух слагаемых: потенциальной нергии во внешне приложенном поле и дополнительной потенциальной нергии от силы изображения. Последняя берется в ее классическом выражении. Но нетрудно видеть, что это несовместимо с квантовой механикой.

Действительно, волновое уравнение для электрона имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + (e\varphi - \varepsilon)\psi = 0, \qquad (1)$$

е ε — энергия электрона; φ — потенциал, который в свою очередь удоетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho \qquad (2)$$

— плотность заряда). Классическая сила изображения получается тоа и только тогда, когда для плотности заряда принимается ее класическое выражение, т. е. $e\delta(r-r')$, где r' — радиус-вектор заряда. Тогда граничных условий на поверхности металла оказывается, что φ включает ебя потенциал силы изображения.

Но правильное квантово-механическое выражение плотности есть отдь не дельта-функция, а $e|\psi|^2$. Под барьером ($e\varphi > \varepsilon$) волновая функя никак не может напоминать дельта-функцию, потому что здесь двиние дальше всего от классического (не следует забывать, что ψ есть волзая функция электрона с определенным значением энергии).

Поэтому правильная постановка задачи состоит в том, чтобы совместно пать уравнения (1) и (2), полагая $\rho = e|\psi|^2$. Оказывается, что результаы сильно отличаются от того, что получается с применением классиской силы изображения *.

Решение задачи существенно облегчено тем, что волновую функцию жно представить через потенциал в квазиклассическом приближении. гда плотность тока в некоторой точке x под барьером при абсолютном ле температуры выразится через интеграл по всем занятым электрон-

* Подробнее см. статью автора «Некоторые вопросы катодной электроники», Среднеазиатского государственного университета, Новая серия, вып. 18, Физ.-. науки, кн. 20, стр. 117, Ташкент, 1959.

ным уровням:

$$j(x) = -e\int \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi^3\hbar^3}\,\frac{p_x}{m}\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_0^x \sqrt{2m\left(e\varphi - \frac{p_x^2}{2m}\right)}\,dx\right),$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leqslant 2m\varepsilon.$$

Здесь ε — предельная энергия электрона в металле. Отсюда можно получить приближенное выражение плотности заряда в точке x под барьером ($e\varphi(x_0) = \varepsilon$):

$$\rho(x) = -j(x_0)\sqrt{\frac{m}{e\varphi - \varepsilon}}\left(\int_0^{x_0}\frac{dx}{\sqrt{e\varphi - \varepsilon}}\right)^2\left(\int_0^x \frac{dx}{\sqrt{e\varphi - \varepsilon}}\right)^{-2} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_0}^x \sqrt{2m(e\varphi - \varepsilon)}\,dx\right). \qquad (3)$$

Это выражение и следует подставлять в правую часть (2).

Из (3) видно, что ρ имеет наибольшее значение на границе металла. Но как раз в этом месте о форме потенциальной кривой ничего не известно. Поэтому возникает вопрос, можно ли вообще правильно учесть влияние объемного заряда на прозрачность потенциального барьера.

Криволинейный барьер заменяется прямоугольным так, чтобы не изменилась общая площадь кривой $p(x) = \sqrt{2m(e\varphi - \varepsilon)}$. Возможная ошибка — от непрямоугольности второго порядка малости по отношению к общей площади кривой. Если показатель экспоненты прозрачности равен K, то не имеет смысла учитывать поправки порядка a/K и одновременно считать барьер прямоугольным: при постоянном a это будет превышением точности.

Фактически оказывается, однако, что величина a сама зависит от K приблизительно как квадрат логарифма K. Это значит, что основной вклад в выражение для прозрачности барьера дает не область, непосредственно примыкающая к металлу, где потенциальная энергия имеет неопределенно размытый вид, а более широкая область, в которой применима теория с прямоугольным барьером.

После вычислений формула для показателя коэффициента прозрачности приводится к виду

$$K = K_0\left(1 + \frac{f(B)}{K_0^2}\right),$$

где

$$K_0 = \frac{2}{3}\,\frac{(2mw)^{3/2}}{meE\hbar};$$

w — работа выхода электрона; E — поле вблизи металла (без учета объемного заряда);

$$B = \frac{9}{\pi}\,\frac{e^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2w}}\,K_0^2;$$

$$f(B) = \frac{1}{2}\left[B\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{\xi^2 e^\xi + B} - \left(B\int_0^\infty \frac{d\xi}{\xi^2 e^\xi + B}\right)^2\right].$$

Интегралы, входящие в $f(B)$, легко вычислить, но достаточно оценить их приближенно, пользуясь тем, что B — большое число порядка 200. Для этого определим величину ξ_0 из уравнения

$$\xi_0^2 e^{\xi_0} = B.$$

При $\xi < \xi_0$ подынтегральное выражение первого интеграла равно ξ/B, а второго $1/B$. При $\xi > \xi_0$ оба эти выражения близки к нулю. Отсюда получим

$$j(B) \sim -\frac{\xi_0^2}{4},$$

что и подтверждает указанную логарифмическую зависимость поправки от K_0.

Возьмем численный пример: $w = 4{,}6$ *эв*, $E = 10^8$ *в/см*. Это дает $K_0 = 6{,}67$, $B = 217$, а поправка экспоненты составляет 5,5% по отношению к ее величине. Это отвечает току, на 45% большему, чем следует из теории, не учитывающей влияния объемного заряда (такой поправкой практически можно пренебречь). По теории, в которую входит классическая сила изображения, легко найти для этого же случая (например при помощи таблицы в конце книги [1]), что показатель экспоненты уменьшится на 4,6, т. е. ток будет в 100 раз больше, а это уже заметное завышение.

Таким образом, всегда можно пользоваться простой теорией, не учитывающей ни объемного заряда, ни силы изображения во всем возможном интервале полей. Физический предел применимости лежит только там, где коэффициент прозрачности становится равным или меньшим единицы, когда истинная форма барьера сказывается существенно.

Объемный заряд в области свободного движения электрона вне барьера учитывался в работах Барбура и др. [2] для плоской конфигурации и Айзенберга [3] для сферической конфигурации. В тех случаях, когда поправка на объемный заряд может сказываться, плоская конфигурация дает изменение тока в три раза, сферическая конфигурация — всего на 10—15%. Айзенберг получил формулу для дополнительной разности потенциалов, обязанной объемному заряду, исходя из итерации интегрального уравнения. По поводу этого вывода можно сделать следующие замечания. Почти такая же формула получается путем предельного перехода от точного решения Поплавского [4]. Она имеет вид

$$\Delta V = \frac{I}{\sqrt{r_к E}} \sqrt{\frac{m}{2e}} \ln \frac{4r_а}{r_к}, \qquad (4)$$

где ΔV — дополнительная разность потенциалов; $r_а$ и $r_к$ — радиусы анода и катода; I — полный ток. В [3] из логарифма вычиталась лишняя единица. Но метод Айзенберга имеет логарифмическую точность, так что в нем не надо было бы учитывать числа порядка единицы по сравнению с логарифмом большого числа $r_а/r_к$.

Далее, Айзенберг численно сравнивает свою приближенную формулу с точной формулой Поплавского и приводит случаи, когда результаты различаются. Но можно убедиться, что эти случаи отвечают показателю экспоненты прозрачности барьера порядка единицы и меньше, т. е. не имеют физического значения. Формулой (4) практически можно пользоваться всегда.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматиздат, 1958, стр. 260.
2. J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin, W. P. Dyke, Phys. Rev., 1953, 92, 45.
3. Н. Б. Айзенберг, ЖТФ, 1954, **24**, 2079.
4. Р. П. Поплавский, ЖТФ, 1950, **20**, 149.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКОВ

М. И. Елинсон, В. А. Горьков, А. А. Яснопольская, Г. А. Кудинцева

Исследована импульсная автоэлектронная эмиссия (аэ) вольфрамовых острий с различным углом конуса, а также острий из LaB_6 и ZrC. В отличие от [1] и в согласии с [2] установлено существенное отклонение хода характеристик $\lg j = f(1/E)$ от теоретического в сторону уменьшения плотностей токов. Установлена сильная зависимость предельной (предуговой) плотности тока от угла конуса острия. Получены дополнительные доказательства в пользу объяснения отклонения вольтамперных характеристик от теоретических на основе концепции пространственного заряда. Однако обнаруженное убыстрение роста тока после отклонения от прямолинейности требует дополнительного истолкования.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенной формой автоэлектронного эмиттера является острие с достаточно малым радиусом кривизны (рис. 1). Такая форма представляется целесообразной как для физических исследований, так и для практического применения, поскольку позволяет использовать относительно малые питающие напряжения и получать при этом достаточные импульсные токи, обеспечивая в то же время «точечность» источника электронов. Очевидно, что весь комплекс параметров острия при данной работе выхода полностью определяет эмиссионную способность катода. Радиус острия $r_э$ определяет в основном величины напряжения и полного тока. Длины конической l_1 и цилиндрической l_2 частей также в заметной степени влияют на величину питающего напряжения.

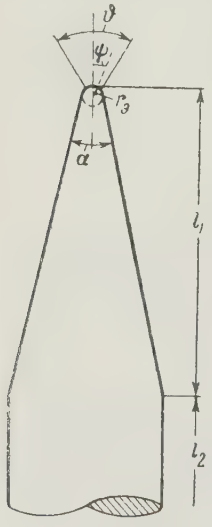


Рис. 1. Основные геометрические параметры острия

Очевидно, что существенную роль должен играть угол конуса острия α. Прежде всего он также оказывает влияние на величину питающего напряжения и, определяя характер зависимости поверхностного электрического поля от азимута ψ, изменяет полную величину эмиссионного конуса ϑ. Однако, по-видимому, наибольшее значение имеет влияние величины α на теплоотвод от конца острия при его разогреве джоулевым теплом от проходящего тока. С ростом α теплоотвод увеличивается, и это препятствует развитию вакуумной дуги.

Угол α влияет также на устойчивость формы острия против поверхностной миграции атомов при тепловой обработке эмиттеров.

Наконец, угол α изменяет структуру электрического поля вблизи эмиттера, что, кроме воздействия на величину эмиссионного конуса ϑ, определяет характер ионной бомбардировки поверхности эмиттера.

В литературе по импульсной аэ формы изучавшихся острий были в значительной мере случайными и определялись процессом электролитического травления, проводившегося стандартным способом.

Первой целью настоящей работы является исследование импульсной аэ в более широком интервале геометрических параметров эмиттера, и, прежде всего, угла конуса α.

Второй целью работы является исследование особенностей импульсной аэ нового класса эмиттеров на основе металлоподобных тугоплавких соединений.

1. ЭМИТТЕРЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись вольфрам, гексаборид лантана и карбид циркония. Угол конуса α широко варьировался лишь для вольфрама. Метод изготовления экспериментальных эмиттеров с различными углами α иллюстрируется рис. 2 *. После длительной тренировки в вакууме

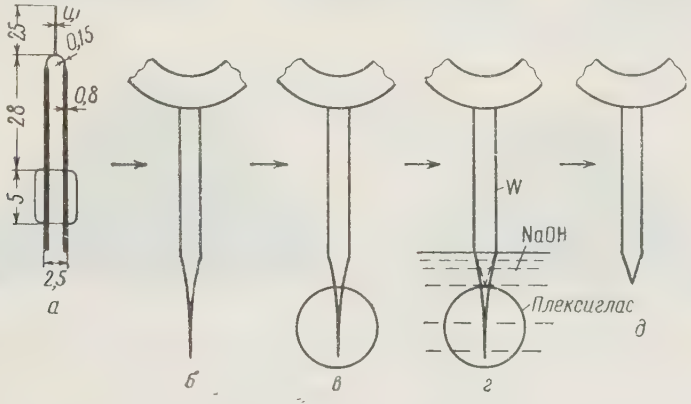


Рис. 2. Метод изготовления экспериментальных эмиттеров с различными углами конуса α:

а — исходная заготовка в собранном виде, *б* — острие после первого травления; *в* — острие с нанесенной сферой из плексигласа; *г* — второе травление острия; *д* — окончательный вид эмиттера

при $T = 2800°$ С исходной системы, изображенной на рис. 2, *а*, производилось первое травление проволоки на острие разработанным нами ранее способом [3]. При этом обычно образуются острия с малым углом конуса α (рис. 2, *б*). Рис. 2, *в* иллюстрирует основную идею метода: на кончик острия высаживается капля растворенного в дихлорэтане плексигласа и просушивается при $T = 80°$С. Если после этого произвести вторичное травление острия (рис. 2, *г*) импульсным методом, то в месте контакта исходного острия с плексигласом образуется новое острие с большим углом конуса и малым радиусом r_0. Описанная операция может повторяться многократно вплоть до получения желаемого угла α. Легко удается получать острия с интервалом $\alpha = 10-90°$. На рис. 3 изображен ряд электронных фотографий экспериментальных эмиттеров из вольфрама, наглядно иллюстрирующих возможности нового метода. Как показывает опыт, геометрия острий с большими углами конуса α очень устойчива при тепловой обработке.

Анализ микрофотографий показывает, что поверхность острий не может быть аппроксимирована простыми геометрическими формами. Часто сравнительно простая аппроксимация Дрехслера [4] не может быть применена. Наиболее подходящая аппроксимация Дайка [5] плохо применима ввиду ее сложности. Вследствие этого расчет электрического поля на конце острия представляет большие трудности. Изготовление эмиттеров из LaB_6 и ZrC также производилось методом электрохимического травле-

* Электрохимическая теория метода разработана Н. М. Алпатовой.

ния в растворах KF и H_2SO_4. Нагрев эмиттеров этого типа производился посредством специальной дужки из тантала, причем предусматривались меры, обеспечивавшие достаточно хороший электрический и тепловой контакты эмиттера с дужкой.

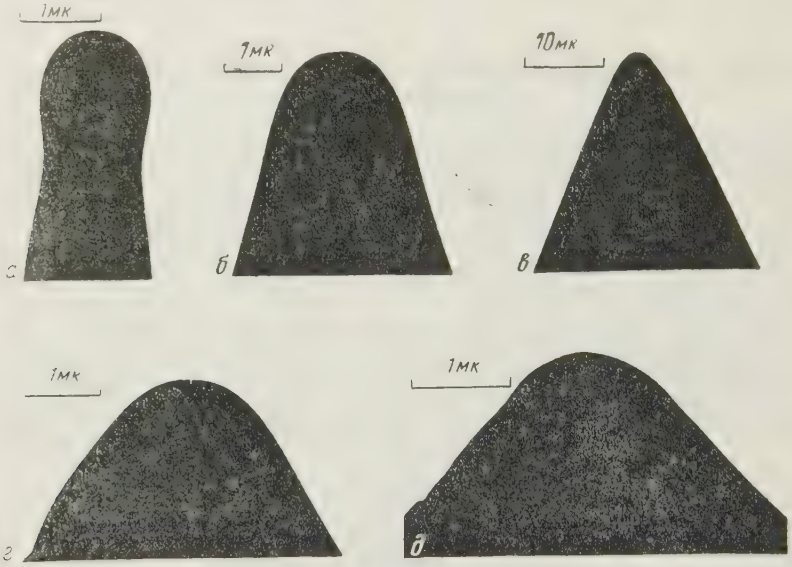


Рис. 3. Микрофотографии экспериментальных эмиттеров из вольфрама с различными углами конуса:
а — 15°; *б* — 30°; *в* — 47°; *г* — 60°; *д* — 85°

На рис. 4 представлены электронные фотографии экспериментальных эмиттеров из LaB_6 и ZrC.

На рис. 5 представлена конструкция экспериментального диода, на котором проводились исследования вольтамперных характеристик. Ряд дополнительных электродов, предусмотренных в приборе, предназначен для тренировки электродов и защиты от паразитной эмиссии.

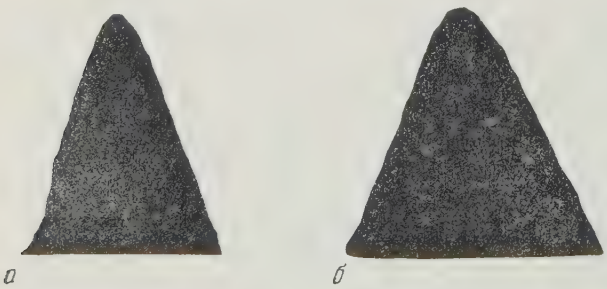


Рис. 4. Микрофотографии экспериментальных эмиттеров из LaB_6 и ZrC:
а — LaB_6; *б* — ZrC

Схема импульсных испытаний представлена на рис. 6 и не требует особых пояснений.

Исследования производились в режиме периодических импульсов на двух импульсных генераторах. Параметры импульса первого генератора: длительность переднего фронта 0,4 *мксек*, плато 0,6 *мксек*, задний фронт ~ 1 *мксек*, частота посылок 200 $сек^{-1}$. Параметры импульса второго генератора: длительность переднего фронта ~ 0,2 *мксек*, плато 3 *мксек*, задний фронт ~ 1 *мксек*, частота посылок 150 $сек^{-1}$.

Все постоянные времени измерительной цепи значительно меньше лительности импульса, что обеспечивало надежное измерение величины миссионного тока. Абсолютные величины токов с одного острия лежали пределах 0,3—6 *а*, в то время как абсолютные погрешности импульсных

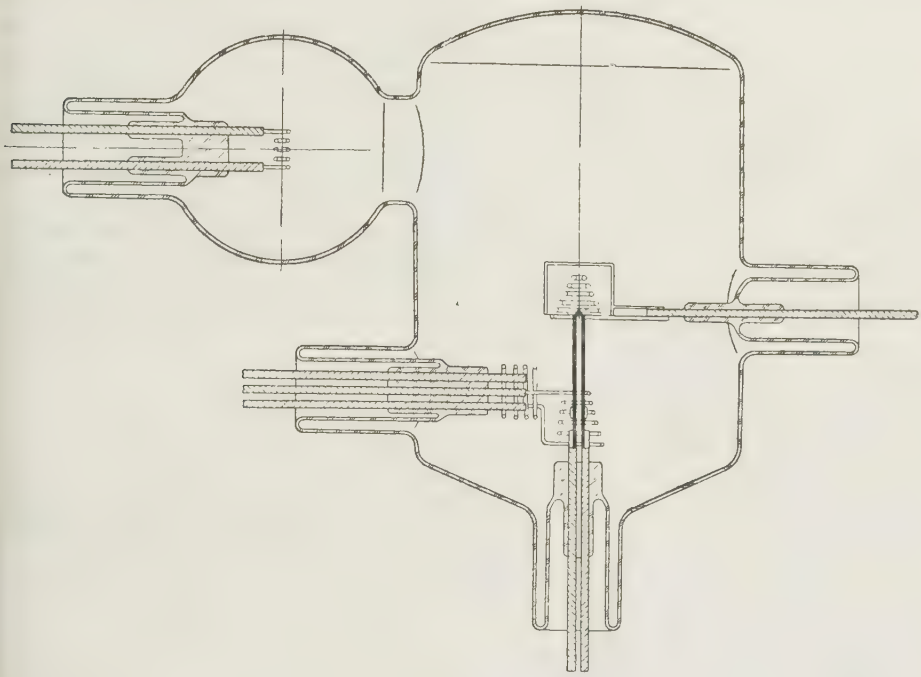


Рис. 5. Конструкция экспериментального диода

змерений находились в пределах 1—10 *ма*. Для исключения адсорбционых явлений исследования проводились в режиме непрерывной подкалки трия при температуре $T = 800—1100°$ С. Перед опытом эмиттер сильно рокаливался, однако при температуре, меньшей, чем температура тренировки перед фотографированием острий. Чистота поверхности острий

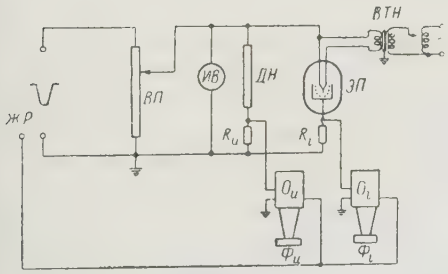


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Схема импульсных испытаний:

I — высоковольтный безындукционный потенциометр; *ИВ* — импульсный вольтметр; *ДН* — безындукционный делитель напряжения; R_u, R_i — сопротивления для съемки сигналов напряжения тока; O_u, O_i — импульсные осциллографы с фотоприставками; *ЭП* —экспериментальный прибор; *ВТН* — трансформатор накала с высоковольтной изоляцией; *ЖР* — цепь ждущей развертки

ис. 7. Осциллограммы импульсов напряжения и тока для одного из экспериментальных эмиттеров из вольфрама

во время опыта контролировалась по воспроизводимости характеристик при их повторном снятии и по неизменности тока при длительных экспозициях.

На проекторах Мюллера ввиду трудности обезгаживания флуоресцирующих экранов и трудности изготовления качественных приборов, исключающих возможность больших ошибок при определении электрического поля на поверхности острия, производились лишь качественные измерения. Исследования проводились большей частью вплоть до наступления вакуумной дуги. На рис. 7 в качестве иллюстрации приведена типичная серия осциллограмм тока и напряжения для одного из экспериментальных

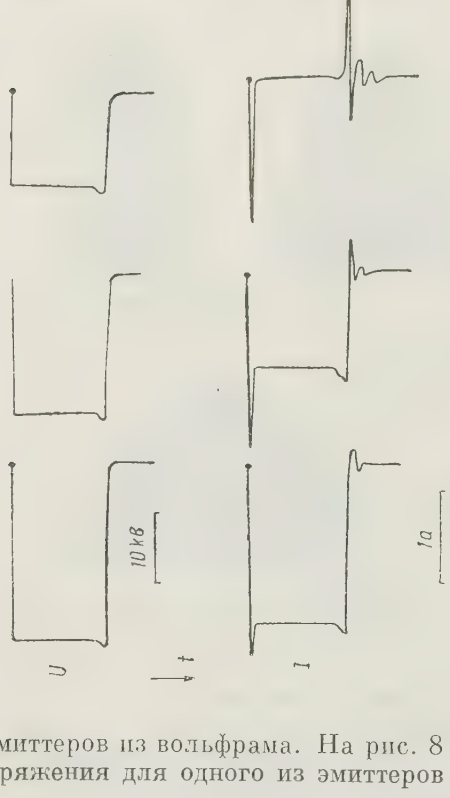


Рис. 8. Осциллограммы тока и напряжения для одного из эмиттеров из ZrC

эмиттеров из вольфрама. На рис. 8 приведены осциллограммы тока и напряжения для одного из эмиттеров из ZrC.

2. ОБРАБОТКА ДАННЫХ. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основную трудность при обработке данных представляют вычисления максимальной напряженности электрического поля $E_{макс}$ на поверхности эмиттера и плотности тока j.

Нами был принят следующий порядок обработки данных. Из большого числа исследовавшихся эмиттеров выбирались такие, для которых с достаточной точностью аппроксимация Дрехслера [4] может быть применена. Для таких эмиттеров вычислялось $E_{макс}$, определялся угол эмиссионного конуса ϑ и после вычисления эмиттирующей поверхности S определялась средняя по поверхности плотность тока j. Учитывалось увеличение S с ростом поля, отчетливо наблюдаемое на эмиссионных картинах. Вычисления $E_{макс}$ и j для нескольких эмиттеров такого типа показали удовлетворительное совпадение характеристик $\lg j = f(1/E)$ в прямолинейной части с теоретической зависимостью для вольфрама, что убедило нас в правильности расчета поля для этих эмиттеров, а также в чистоте поверхности острий во время опыта.

Для остальных эмиттеров производилось лишь вычисление j (требуемые для вычисления поверхности S углы ϑ определялись путем сопоставления микрофотографий с близкими простыми геометрическими формами). Электрическое поле ввиду возможной большой ошибки не определялось, а все характеристики «привязывались» к базовой прямой для вольфрама

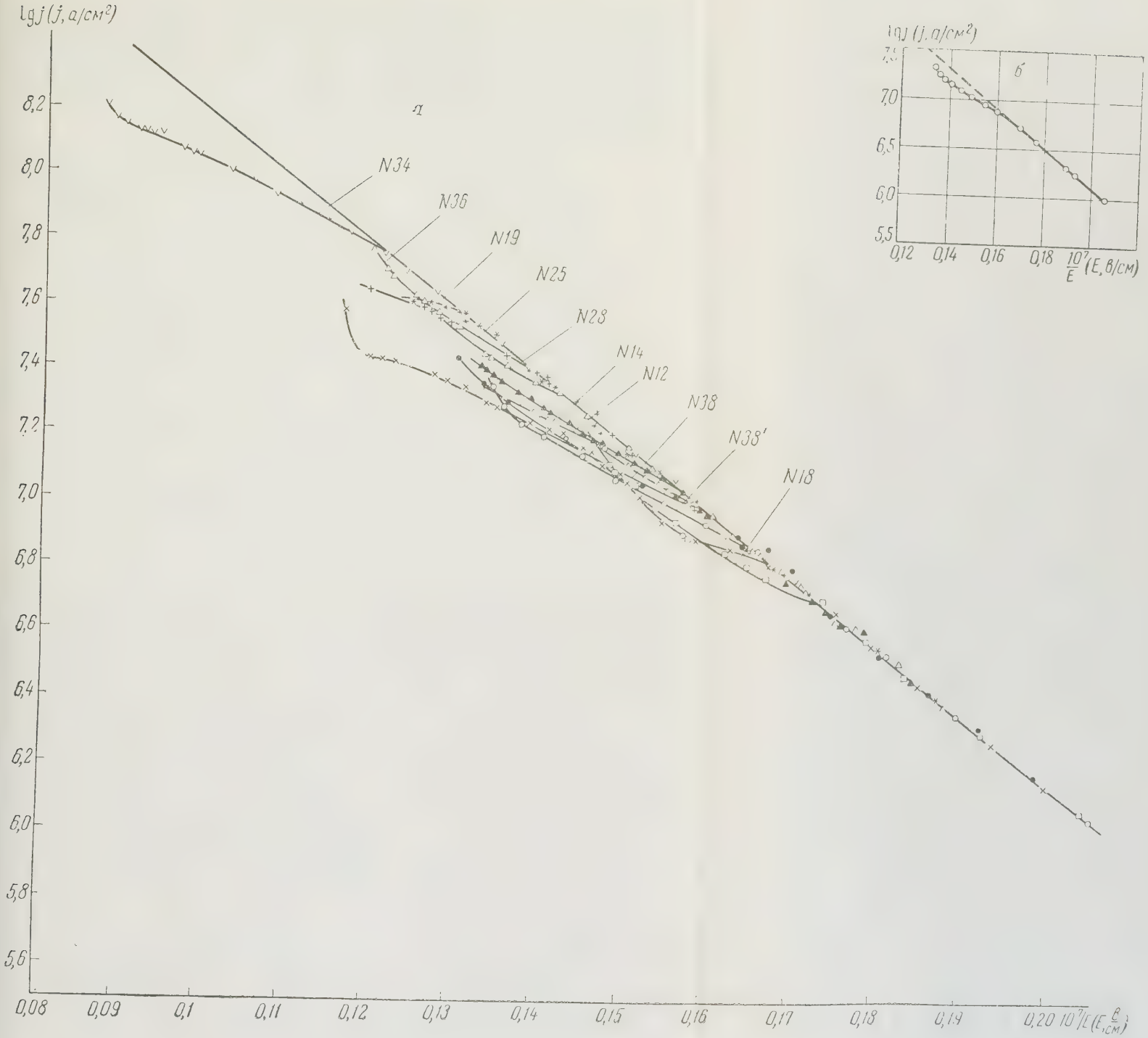


Рис. 9

а — характеристика lg $i = f(1/E)$ для нескольких экспериментальных эмиттеров; *б* — типичный вид вольтамперной характеристики

Обработанные таким образом экспериментальные данные для нескольких эмиттеров из вольфрама представлены на рис. 9, *а*, на котором изображены характеристики $\lg j = f(1/E)$. Из-за возможного влияния пространственного заряда поле E не является истинным полем на поверхности эмиттера. Основные свойства характеристик, представленных на рис. 9, *а*, состоят в следующем: при малых плотностях токов $j \leqslant 10^6$ *а/см*^{2} характеристики являются прямыми линиями, что согласует-

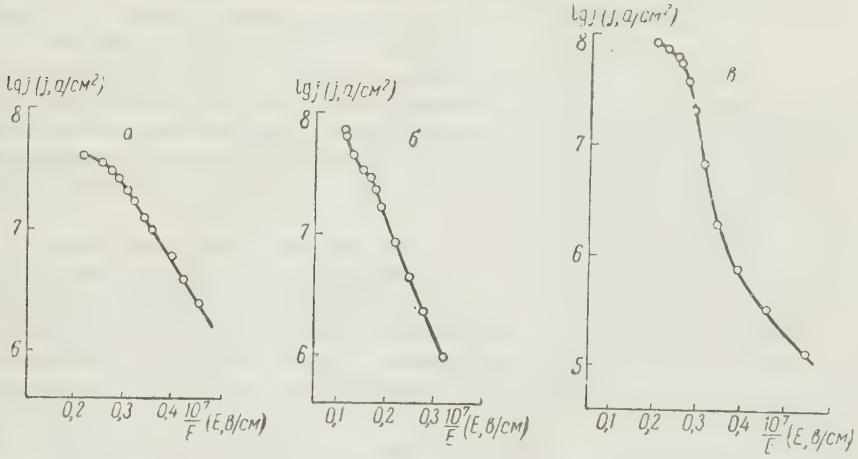


Рис. 10. Характеристики $\lg j = f(1/E)$ для эмиттеров из LaB_6 и ZrC:
а — эмиттер из ZrC, $T = 900°C$; *б* — эмиттер из LaB_6, $T = 25°C$; *в* — эмиттер из LaB_6, $T = 1150°C$

ся с теорией аэ металлов. Затем наблюдается заметный отход от прямолинейной зависимости в сторону уменьшения плотности тока. Существенно новым является то, что для эмиттеров с различными α отход от прямолинейности происходит при различных плотностях токов $j_{от}$, причем диапазон $j_{от}$ очень велик: от $j_{от} = 3 \cdot 10^6$ до $j_{от} = 3{,}4 \cdot 10^7$ *а/см*^{2}. После участка отхода от прямолинейности, как правило, наблюдается участок убыстренного роста тока. Поэтому типичный вид вольтамперной характеристики может быть представлен рис. 9, *б*. Аналогичный вид имеют вольтамперные характеристики для LaB_6 и ZrC, представленные на рис. 10, *а*, *б*, *в*. Характеристики наглядно показывают, что рабочие плотности автоэлектронного

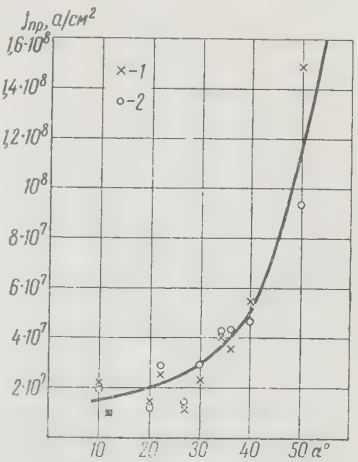


Рис. 11. Зависимость преддуговой плотности тока $j_{пр}$ от угла конуса острия α:
1 — экспериментальные точки; *2* — скорректированные по среднему радиусу эмиттеров

тока эмиттеров из LaB_6 и ZrC не уступают, а иногда превосходят плотности тока для вольфрама. Найденный нами ход характеристик находится в противоречии с данными работы [1], в которой обнаружено отклонение характеристик от прямолинейности в сторону возрастания плотности тока.

Одним из наиболее важных результатов работы является установление сильной зависимости преддуговой плотности тока от угла конуса острия. На рис. 11 представлена зависимость $j_{пр}$ (α). Из рисунка видно, что в районе малых углов $\alpha = 10—30°$ $j_{пр}$ растет медленно, а затем рост $j_{пр}$ сильно убыстряется. Если при $\alpha = 10°$ $j_{пр} \cong 1{,}5 \cdot 10^7$ *а/см*^{2}, то при $\alpha = 50°$ $j_{пр} \cong 1{,}4 \cdot 10^8$ *а/см*^{2} и рабочими плотностями токов при больших углах можно считать $j = 10^8$ *а/см*^{2}.

Физический механизм вакуумной дуги, основной причиной развития которой является высокая плотность эмиссионного тока, обстоятельно исследован как экспериментально, так и теоретически в работах [6, 7]. Он, как известно, состоит в следующем. при высоких плотностях токов в эмиттере развивается значительное количество джоулева тепла. Происходящий при этом подъем его температуры увеличивает плотность эмиттируемого тока ввиду увеличения прозрачности потенциального барьера с ростом энергии электрона. Это, в свою очередь, увеличивает нагрев эмиттера джоулевым теплом и т. д.

При достижении определенной критической плотности тока $j_{кр}$ описанный лавинообразный процесс развивается с очень большой скоростью. При высоких температурах в игру вступает испарение материала эмиттера, и образующиеся при этом положительные ионы вначале нейтрализуют отрицательный пространственный заряд, ускоряя лавинообразный процесс, а затем способствуют развитию дугового разряда, который заканчивается гибелью эмиттера.

В теории дуги, развитой в [7], при расчете теплового баланса эмиттера учитываются лишь джоулево тепло и теплопроводность. Не учитываются тепловое излучение, охлаждение эмиттера электронами, эмиттирующимися выше уровня Ферми, и т. д.

Для малых углов теория приводит к простой формуле, подтверждающейся экспериментально:

$$T_{макс} = 9{,}5 \cdot 10^{-4} j_{пр}^2 r_э^2. \qquad (1)$$

Здесь $T_{макс}$ — максимальная температура установившегося режима на эмиттирующей части острия; $j_{пр}$ — преддуговая плотность тока (*а/см*^{2}); $r_э$ — радиус эмиттера в сантиметрах.

На рис. 11 нами проведена коррекция экспериментальных данных к среднему радиусу острия на основании формулы (1) с той целью, чтобы показать, что быстрый рост $j_{пр}$ с увеличением α сохраняется. Сравнение наших данных с теорией вакуумной дуги, развитой в [7], показывает, что экспериментальные данные существенно превышают теоретические при больших α. На наш взгляд, указанное различие вызвано двумя недостатками теории [7]. Первый состоит в неучете теплового излучения. Второй связан с неправильной формулировкой в случае больших углов α граничных условий при интегрировании уравнения теплового баланса острия. Таким образом, теория [7] пригодна лишь для малых углов α.

Отклонения вольтамперных характеристик $\lg j = f(1/E)$ от прямолинейности в сторону уменьшения j могут быть истолкованы двояко. Первое объяснение, данное в [2], основано на концепции пространственного заряда. Второе объяснение [8] связывает отклонение характеристик от прямолинейности с отличием истинной формы потенциального барьера от классического закона сил изображения, принятого при выводе выражения для прозрачности барьера.

Доказательства в пользу концепции пространственного заряда, приведенные в [2], основываются, во-первых, на наблюдении эмиссионных картин в проекторе Мюллера, показывающих с ростом j более однородное распределение плотности тока по поверхности эмиттера, что, по мнению авторов [2], свидетельствует о демпфирующей роли пространственного заряда на хорото эмиттирующих участках поверхности. Во-вторых,

теоретическая характеристика $\lg j = f(1/E)$, построенная с учетом пространственного заряда, удовлетворительно совпадает с экспериментальной. Заметим, что расчет пространственного заряда проводился в одномерном приближении, что снижает ценность второго доказательства. Недавно был проведен аналогичный расчет пространственного заряда при автоэлектронной эмиссии, причем в основу расчета была положена сферическая аппроксимация, ближе соответствующая истинной геометрии системы [9]. Однако можно показать, что искусственный прием, примененный в [2] и связанный с произвольным выбором расстояния между плоскостями анода и эмиттера (в одномерном приближении), количественно сильно сближает результаты работ [2] и [9]. Таким образом, можно с достаточным основанием утверждать, что теория автоэлектронной эмиссии с учетом пространственного заряда подтверждается экспериментально. Доказательства работы [8] против концепции пространственного заряда носят чисто теоретический характер, однако не могут быть отвергнуты.

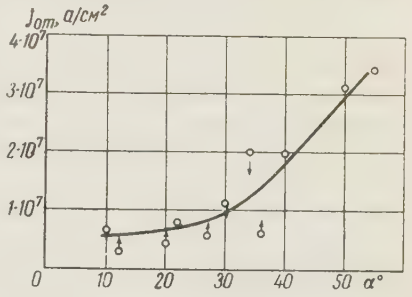


Рис. 12. Зависимость плотности тока, соответствующей отходу от прямолинейности, от угла конуса острия α. Стрелками указано направление коррекции экспериментальных точек по среднему общему току

Полученные нами экспериментальные данные дают дополнительные доказательства в пользу концепции пространственного заряда. Во-первых, на рис. 9 видно, что для различных эмиттеров наблюдается большое различие полей (от $5{,}5 \cdot 10^7$ до $7{,}8 \cdot 10^7$ *в/см*) и плотностей тока (от $3 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^7$ *а/см*^{2}), при которых имеет место отход от прямолинейности. этот факт трудно согласовать с концепцией неклассического потенциального барьера, поскольку отход от классического закона для данного материала эмиттера должен наблюдаться при одном и том же электрическом поле. Во-вторых, форма некоторых экспериментальных характеристик оказывает большое сходство с формой, предсказываемой теорией пространственного заряда [2]. В-третьих, значения E, полученные для некоторых эмиттеров, слишком велики ($>10^8$ *в/см*), и трудно представить, чтобы такие поля фактически имели место на поверхности эмиттера.

Наконец, важным фактом представляется явно проявляющаяся зависимость плотности тока, при которой имеет место отход от прямолинейности $j_{от}$, от угла конуса острия α. Эта зависимость представлена на рис. 12. Наличие такой зависимости может быть естественным образом истолковано тем, что при больших углах α и, следовательно, меньших углах эмиссионного конуса ϑ большее число ионов остаточных газов стягивается к оси прибора и попадает в район острия, частично компенсируя пространственный заряд электронов. Об этом свидетельствует также зависимость $j_{от}$ от величины общего тока эмиттера. Стрелками на рис. 12 обозначено направление коррекции экспериментальных точек к среднему значению общего тока, что хорошо подтверждает точку зрения о роли положительных ионов.

Убыстренный подъем тока, наблюдающийся после отхода от прямолинейности, требует дополнительного истолкования. Его нельзя объяснить нагревом эмиттера, поскольку подъем наблюдается тогда, когда еще не наступает эффект самопроизвольного роста тока за время импульса. Его нельзя также объяснить сходством формы характеристики с теоретической, учитывающей пространственный заряд (см. выше), поскольку убыстренный подъем тока начинается при значительно меньших электрических полях, чем это требуется теорией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги проведенной работы сводятся к следующему.

1) Разработан метод получения острий с широким интервалом углов конуса и малыми радиусами кривизны.

2) На большом числе эмиттеров из вольфрама, LaB_6 и ZrC установлено отклонение характеристик $\lg j = f(1/E)$ от прямолинейного хода в сторону уменьшения плотности тока.

3) Установлена сильная зависимость предельной преддуговой плотности тока от угла конуса острия. При $\alpha \approx 50°$ $j_{пр}$ может быть доведена до $1{,}5 \cdot 10^8$ *а/см*^{2}. Указаны недостатки существующей теории вакуумной дуги, инициируемой джоулевым разогревом эмиттера.

4) Получен ряд дополнительных доказательств в пользу объяснения отхода характеристик $\lg j = f(1/E)$ от прямолинейности при помощи концепции пространственного заряда. Роль отличия формы потенциального барьера на границе металл — вакуум от классического закона, по-видимому, мала.

5) Обнаружен участок убыстренного роста плотности тока после отклонения характеристик от прямолинейного хода, требующий дополнительного истолкования.

6) Автоэлектронные эмиттеры с большими углами конуса α ввиду большей устойчивости формы, бóльших рабочих плотностей тока, большей устойчивости против вакуумной дуги и меньших значений углов эмиссионного конуса ϑ более приемлемы для практического использования, сравнительно с эмиттерами с малыми углами α.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Гофман, О. Д. Протопопов, Г. Н. Шуппе, Изв. АН УзССР, Сер. физ.-мат. н., 1960, 6, 72.
2. J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin, W. P. Dyke, Phys. Rev., 1953, **92**, 1, 45.
3. М. И. Елинсон, В. А. Горьков, Г. Ф. Васильев, Радиотехника и электроника, 1957, **2**, 2, 204.
4. M. Drechsler, E. Henkel, Z. angew. Phys., 1954, **6**, H. 8, 341.
5. W. P. Dyke J. K. Trolan, W. W. Dolan, G. Barnes, J. Appl. Phys., 1953, **24**, 5, 570.
6. W. P. Dyke, J. K. Trolan, E. E. Martin, J. P. Barbour, Phys. Rev., 1953, **91**, 5, 1043.
7. W. W. Dolan, W. P. Dyke, J. K. Trolan, Phys. Rev., 1953, **91**, 5, 1054.
8. T. J. Lewis, Phys. Rev., 1956, **101**, 6, 1694.
9. А. С. Компанеец, Радиотехника и электроника, 1960, 5, 8, 1315.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА
1960 № 8

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ КАРБИДИРОВАННОГО И ТОРИРОВАННОГО КАРБИДИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМА

Ю. В. Зубенко, И. Л. Сокольская

Монокристаллическое вольфрамовое острие-катод сферического электронного проектора прогревом в атмосфере паров диффузионного масла превращалось в монокристалл карбида вольфрама W_2C. Исследовались автоэлектронная эмиссия полученных карбидированных остриев и зависимость ее от напряжения и температуры методом вольтамперных характеристик, снимаемых в условиях вакуума 10^{-9} *мм* рт. ст. Наблюдались эмиссионные картины при адсорбции и испарении металлического тория, напыляемого на острие из специально приготовленного источника. Слой тория как на чистом вольфраме, так и на карбиде вольфрама увеличивает автоэлектронную эмиссию. Скорость испарения тория с карбида вольфрама значительно меньше, чем с чистого вольфрама, хотя теплоты испарения оказались одинаковыми.

ВВЕДЕНИЕ

Эмиссионные свойства покрытых торием вольфрамовых и карбидированных поликристаллических катодов подробно изучены в ставших классическими работах Лэнгмюра, Беккера, Эндрьюс и др. [1].

Появление нового метода исследования — автоэмиссионного микроскопа или электронного проектора — позволило визуально наблюдать процессы адсорбции, миграции и испарения тория на поверхности монокристаллического эмиттера и связать его эмиссионные и адсорбционные свойства с кристаллографическими направлениями [2, 3].

Объектом исследования были также условия образования карбидного слоя на вольфрамовой проволоке и его кристаллическая структура [4, 5].

Эмиссионные изображения карбидированных вольфрама и молибдена впервые наблюдались Мюллером [6] и недавно подробно исследовано Кошаром и Таланиным [7]. Эмиссионное изображение торированного карбида вольфрама наблюдалось авторами настоящей работы [8]. Таким образом, до сих пор изучение эмиссионных характеристик и эмиссионного изображения торированных и карбидно-ториевых катодов производилось раздельно и на различных объектах.

Задача настоящей работы — связать эти два метода исследования, т. е. сопоставить эмиссионные изображения монокристаллического эмиттера в автоэмиссионном микроскопе, полученные при адсорбции, миграции и испарении тория на вольфраме и карбиде вольфрама, с основными эмиссионными характеристиками: зависимостью тока эмиссии от покрытия, работой выхода, энергиями миграции и испарения, измеренными на том же объекте.

1. УСЛОВИЯ ОПЫТА

Прибор, схема которого изображена на рис. 1, напаивался на вакуумную установку с двухступенчатым ртутным диффузионным насосом и форвакуумным насосом. Отросток с маслом припаивался к прибору при помощи длинной трубки и при откачке прибора не прогревался.

После обычного цикла обезгаживания стекла, манометра Альперта, геттера и прогрева острия до 2600—2700°К давление в системе понижалось до $(1—3)\cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. и при подаче на анод проектора напряжения 2—4 *кв* на экране появлялось обычное эмиссионное изображение сглаженного вольфрама (рис. 2,*а*). Затем отросток с диффузионным маслом нагре-

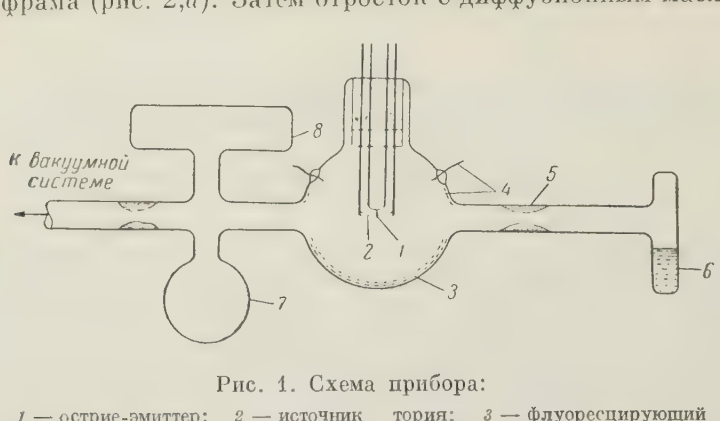


Рис. 1. Схема прибора:

1 — острие-эмиттер; *2* — источник тория; *3* — флуоресцирующий экран; *4* — анод; *5* — перетяжка для отпайки; *6* — масло; *7* — геттер; *8* — манометр Альперта

вался в электрической печи до 60—100°С, жидкий воздух из ловушки удалялся и перекрывался кран, соединяющий прибор с вакуумной системой. Острие прокаливалось при 2200°К в течение 2 *мин* в парах масла, после чего прибор снова соединялся с системой, в ловушку заливался жидкий воздух, производилась откачка и острие прокаливалось до 2600°К в вакууме. Обычно эта процедура приводила к образованию карбида вольфрама W_2C, имеющего гексагональную структуру [4], что легко было контролировать по эмиссионному изображению. После получения эмис-

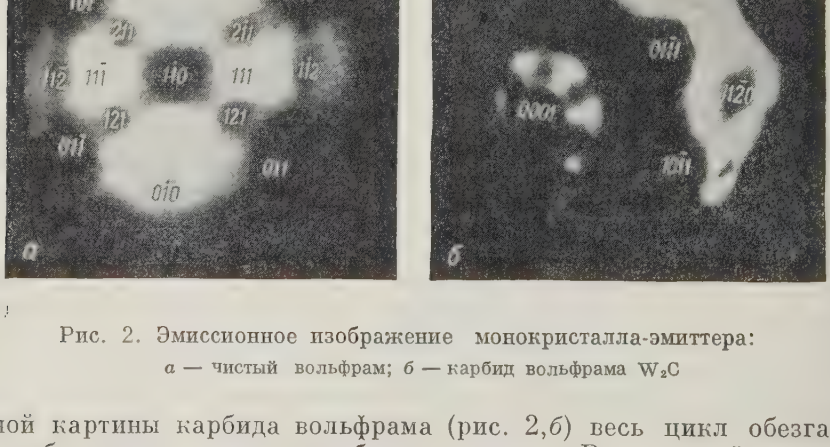


Рис. 2. Эмиссионное изображение монокристалла-эмиттера:

а — чистый вольфрам; *б* — карбид вольфрама W_2C

сионной картины карбида вольфрама (рис. 2,*б*) весь цикл обезгаживания прибора повторялся и прибор отпаивался. Все дальнейшие измерения производились в отпаянном приборе при давлении, меньшем 10^{-9} *мм* рт. ст.

Температура острия измерялась оптическим пирометром и по току накала через дужку с учетом охлаждающего действия концов. В пределах погрешности оба метода давали совпадающие результаты, но при этом измерялась лишь температура у основания острия в месте соединения его

с дужкой. Температура кончика острия вычислялась по формулам, данным в [9, 10]. При коротком острие (1,5 *мм*) перепад температуры от основания до вершины составляет от 27° при 1600°К до 202° при 2500°К.

2. ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АВТОЭМИССИОННЫЕ КАРТИНЫ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

На экране проектора можно наблюдать постепенный переход структуры чистого вольфрама в структуру карбида W_2C [7, 8].

Было замечено, что с образованием карбида напряжение, необходимое для получения известного эмиссионного тока, значительно снижается по сравнению с чистым вольфрамом. Типичная вольтамперная характеристика автоэлектронного тока с карбидированного острия приведена на рис. 3; там же приведена характеристика с этого острия после декарбидизации.

Из рис. 3 видно, что вольтамперная характеристика для карбидированного вольфрама лежит выше и имеет меньший наклон, чем для чистого вольфрама. Так как работа выхода карбида вольфрама, по-видимому (см. ниже), близка к работе выхода чистого вольфрама, то такое смещение вольтамперной характеристики не может быть приписано понижению работы выхода при карбидировании. С другой стороны, образованию карбида сопутствуют разрыхление решетки и увеличение объема острия [11]. Это должно было бы привести к повышению напряжения для получения определенного тока. Наблюдаемый ход вольтамперных характеристик с карбида вольфрама может быть объяснен только резким возрастанием напряженности поля у выступающих частей острия, каковыми, по-видимому, являются ярко эмиттирующие участки поверхности (см. рис. 2,*б*), появляющиеся в результате изменения формы эмиттера.

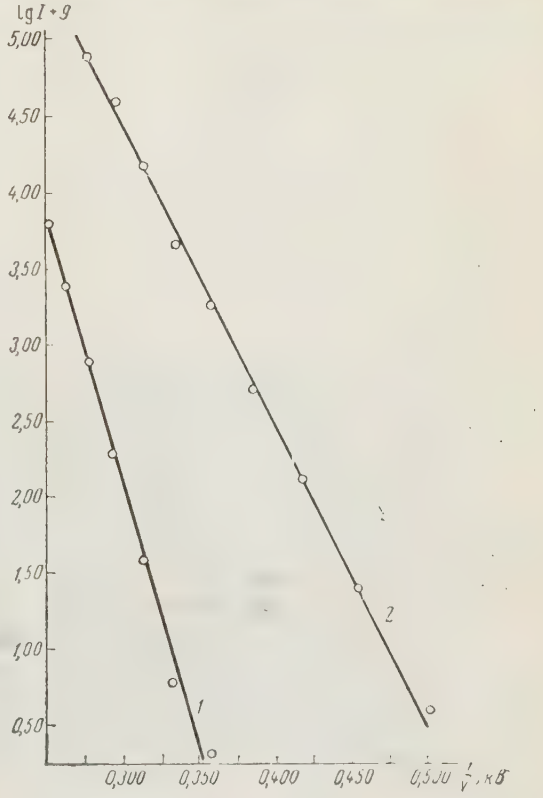


Рис. 3. Вольтамперные характеристики автоэлектронного тока:
1 — чистый вольфрам; *2* — карбид вольфрама W_2C

На рис. 4,*а* показана серия вольтамперных характеристик с карбидированного острия, полученных при различных температурах, начиная с комнатной и до 1200°К. Зависимость автоэлектронного тока с такого острия от температуры при различных напряжениях приведена на рис. 4,*б*. Смещение вольтамперных характеристик с повышением температуры (рис. 4,*а*) и рост автоэлектронного тока с температурой при постоянном напряжении (рис. 4,*б*) объясняются переходным процессом между автоэлектронной и термоэлектронной эмиссиями, так называемой термоавтоэлектронной эмиссией. В соответствии с теоретическими представлениями

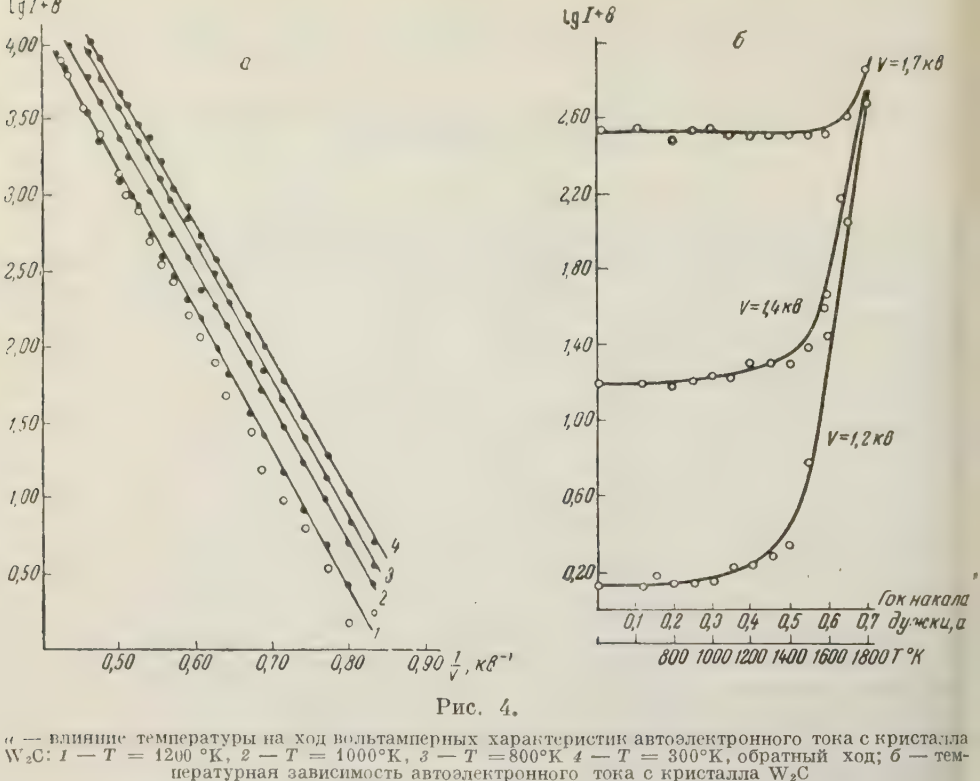


Рис. 4.

а — влияние температуры на ход вольтамперных характеристик автоэлектронного тока с кристалла W_2C: *1* — T = 1200 °K, *2* — T = 1000°K, *3* — T = 800°K *4* — T = 300°K, обратный ход; *б* — температурная зависимость автоэлектронного тока с кристалла W_2C

[12], с ростом напряжения влияние температуры ослабевает. Быстрое возрастание тока, начиная с температуры 1400°K (рис. 4,*б*), вызвано переходом к термоэмиссии.

3. ВЛИЯНИЕ ТОРИЯ НА АВТОЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ ВОЛЬФРАМА И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Имеющийся в нашем распоряжении металлический торий в виде порошка помещался на полоску танталовой фольги толщиной 0,05 *мм* и спекался при прогреве до 2800—3000°C в вакууме. Источник тория монтировался на одной ножке с острием и заваривался в колбу проектора. Во время откачки прибора источник тория обезгаживался длительным прогревом при высокой температуре.

Относительная толщина слоев тория, получающихся на острие, определялась по времени нагрева источника при выбранном значении тока накала. На рис. 5 приведена зависимость автоэлектронного тока с вольфрамового острия от толщины напыленного на него слоя тория. Всякий раз напыление производилось на холодное острие, затем определенное время острие выдерживалось при температуре 1300—1400°K с тем, чтобы торий промигрировал по всей поверхности.

С увеличением толщины слоя тория автоэлектронный ток возрастает, достигает максимума при напылении в течение 300—320 *сек* и затем спадает до постоянного значения. Эта кривая подобна известным кривым зависимости термоэлектронной эмиссии вольфрама от покрытия торием [1]. На рис. 6, *а—г* представлены снимки автоэмиссионного изображения поверхности вольфрамового монокристалла при разных покрытиях торием. Из сопоставления рис. 5 и 6 можно заключить, что рост тока вначале обусловлен адсорбцией тория на гранях в окрестности направлений (111) (см. рис. 6, *а*), а затем торий начинает покрывать области (100) (рис. 6,

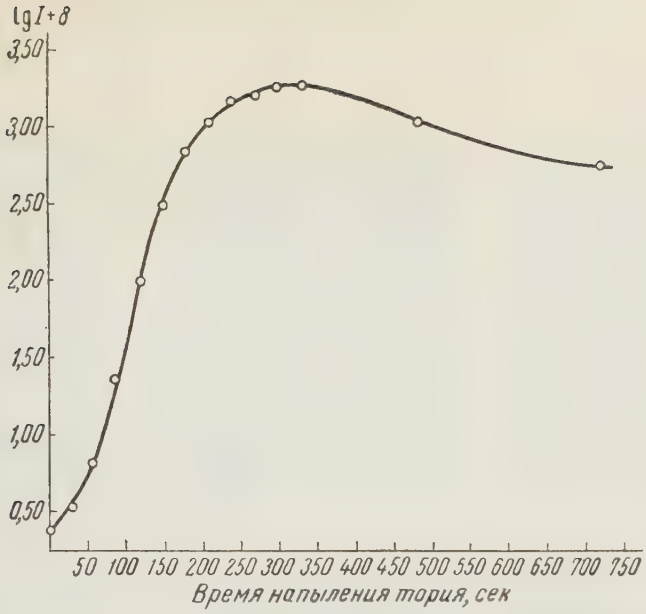


Рис. 5. Автоэлектронный ток с кристалла вольфрама в зависимости от покрытия торием. $V_a = 4$ *кв*

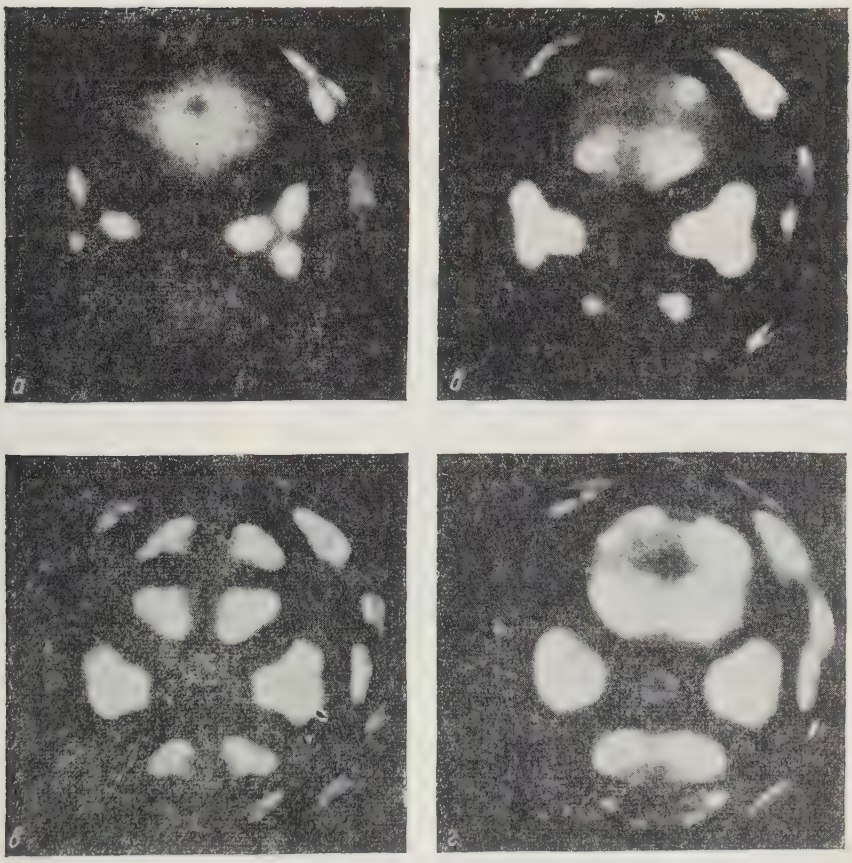


Рис. 6. Торий на вольфраме:

а — слой тория после 60 *сек* напыления, $V_a = 5$ *кв*; *б* — слой тория после 150 *сек* напыления; $V_a = 4{,}6$ *кв*; *в* — слой тория после 300 *сек* напыления; $V_a = 4{,}2$ *кв*; *г* — слой тория после 720 *сек* напыления, $V_a = 5$ *кв*

б, *в*), при полном покрытии которых автоэлектронный ток достигает максимума. Дальнейшее напыление ведет к образованию более чем одноатомного слоя тория, что уменьшает автоэлектронный ток (см. рис. 6, *г*).

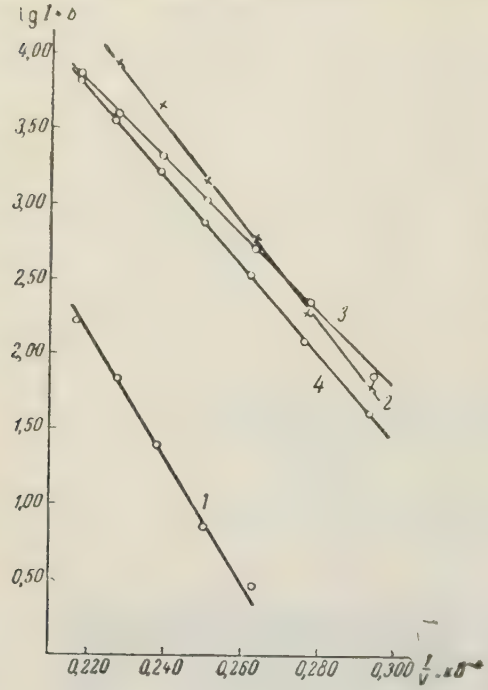


Рис. 7. Вольтамперные характеристики автоэлектронного тока с вольфрама, покрытого торием:

1 — после испарения тория, $\varphi_W = 4{,}5$ *эв*; *2* — слой «толщиной» 240 *сек*, $\varphi = 3{,}2$ *эв*; *3* — слой «толщиной» 480 *сек*, $\varphi = 2{,}83$ *эв*; *4* — слой «толщиной» 720 *сек*, $\varphi = 3{,}00$ *эв*

Эмиссионные картины при адсорбции и испарении тория на чистом вольфраме полностью совпадают с результатами работы [3].

Вольтамперные характеристики тока при напылении тория на острие смещаются в сторону меньших напряжений и изменяют наклон (рис. 7). В данном случае геометрия эмиттера не должна существенно измениться и уменьшение наклона вызвано изменением «средней» работы выхода эмиттера. Из наклонов вольтамперных характеристик можно вычислить значение работы выхода поверхности, покрытой торием [13]. Если считать работу выхода вольфрама после испарения с него слоя тория равной $\varphi_W = 4{,}5$ *эв*, то для «толстого» слоя тория работа выхода $\varphi = 3{,}42$ *эв*, а для «оптимального» $\varphi = 3{,}04$ *эв*, что достаточно хорошо согласуется с результатами исследований термоэлектронной эмиссии при адсорбции тория на вольфраме [1].

На рис. 8 показана зависимость автоэлектронной эмиссии с карбидированного вольфрамового острия от относительной толщины слоя тория. Автоэлектронный ток, возрастая с увеличением количества тория, достигает постоянного значения. Вероятно, если бы изменение тока было прослежено при дальнейшем напылении тория, был бы обнаружен максимум, как в случае чистого вольфрамового острия.

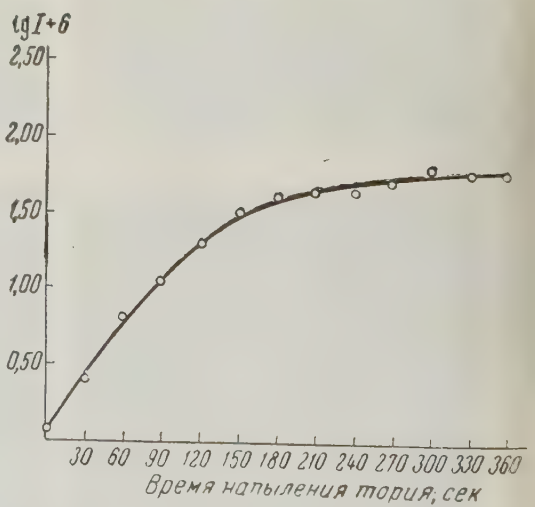


Рис. 8. Автоэлектронный ток с кристалла карбида вольфрама в зависимости от толщины слоя тория на поверхности, $V_a = 3$ *кв*

Вольтамперные характеристики чистого карбида вольфрама и карбида, покрытого толстым слоем тория (время напыления 20 *мин*), приведе-

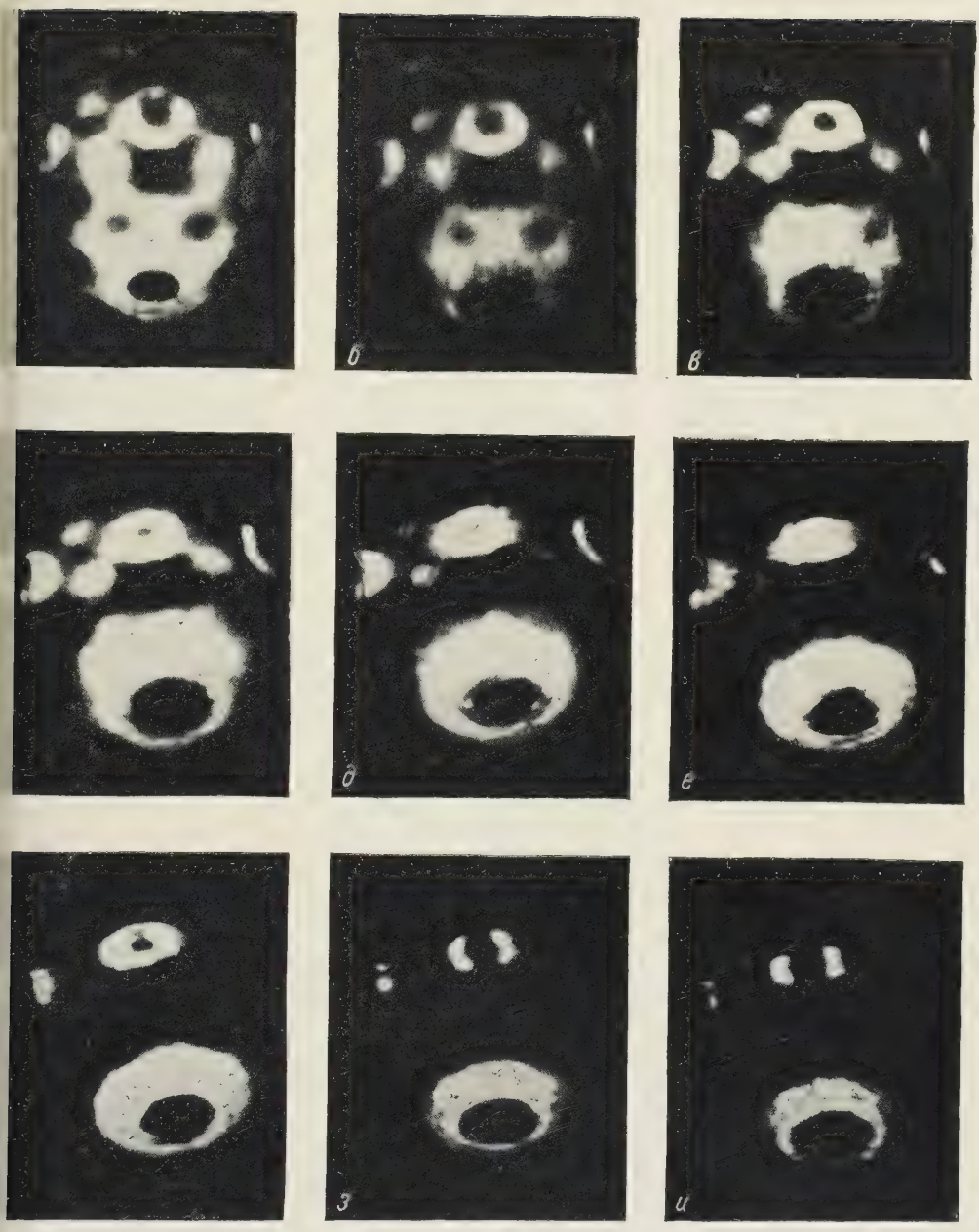


Рис. 10. Торий на карбиде вольфрама, испарение при $T = 1960°K$:

а — толстый слой тория, напыление 20 *мин*, $V_a = 3{,}1$ *кв*; *б* — прогрев 12 *сек*; *в* — прогрев 22 *сек*; *г* — прогрев 32 *сек*; *д* — прогрев 60 *сек*; *е* — прогрев 120 *сек*; *ж* — прогрев 160 *сек*; *з* — прогрев 200 *сек*; *и* — прогрев 240 *сек*

Рис. 10. Торий на карбиде вольфрама, испарение при $T = 1960°$K:
к — прогрев 300 *сек*; *л* — прогрев 340 *сек*; *м* — прогрев 400 *сек*;
н — прогрев 6 *сек* при 2160°K, $V_a = 3$ *кв*

ны на рис.9. Если принять, что работа выхода толстого слоя тория равна работе выхода тория $\varphi_{Th} = 3{,}38$ *эв*, то работа выхода карбида вольфрама оказывается равной $\varphi_{W_2C} = 4{,}42$ *эв*, т. е. близкой к работе выхода вольфрама.

4. АДСОРБЦИЯ И ИСПАРЕНИЕ ТОРИЯ НА КАРБИДЕ ВОЛЬФРАМА

Эмиссионное изображение кристалла W_2C способом, изложенным в [14], можно привести в соответствие с полюсной фигурой гексагонального кристалла и определить индексы основных граней, видимых на эмиссионной картине в виде темных и светлых пятен.

Для эмиссионной картины карбида вольфрама характерна сильная эмиссия с кольца, окружающего базисную грань [0001], и «пояса» из граней типа [1120]. Часть поверхности, расположенная между этими областями, практически не эмиттирует. Как указывалось выше, в случае чистого W_2C мы склонны считать, что сильно эмиттирующие области представляют собой выступающие части поверхности с повышенной локальной напряженностью поля и что монокристалл W_2C можно представить в виде усеченной гексагональной призмы, у которой сочленение боковых граней с верхним основанием выполнено при помощи ступенчатого перехода из граней с большими индексами.

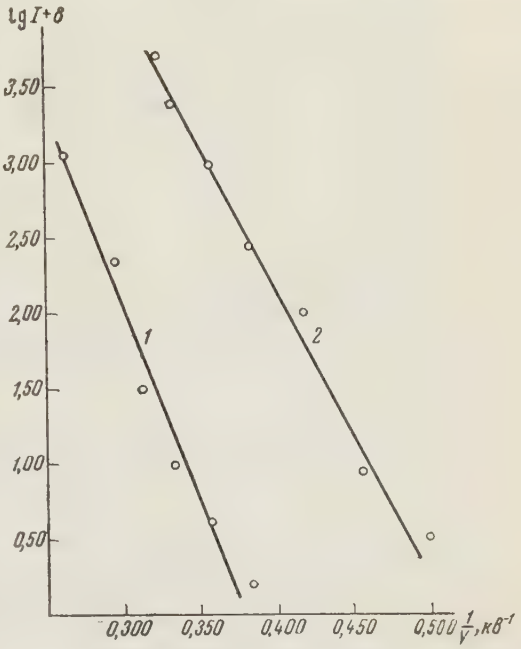


Рис. 9. Вольтамперные характеристики автоэлектронного тока с чистого монокристалла W_2C (*1*) и покрытого толстым слоем тория (*2*)

Напыление тория на монокристалл карбида вольфрама изменяет эмиссионную картину, делает ее более подробной, проявляя ряд граней, не заметных на картине чистого карбида, и снижает напряжение, необходимое для получения определенного автоэлектронного тока. На рис. 10, *а* — *н* показана последовательность изменения эмиссионной картины при испарении тория с карбида. Такая же последовательность, но в обратном порядке, получена при напылении тория на чистый карбид. Как видно из рис . 10, торий адсорбируется на ступеньках вокруг базисной грани, в результате чего кольцо вокруг нее расширяется как наружу, так и вовнутрь, и диаметр темного пятна уменьшается вдвое. Адсорбция тория на гранях пояса также приводит к возрастанию эмиссии с него. При большом количестве тория он проникает на ранее не эмиттировавшую область, расположенную между поясом боковых граней и базисной гранью, сильно увеличивая долю эмиттирующей поверхности (см. рис. 10, *а*. *н*). При испарении тория последний прежде всего покидает центральную часть базисной грани, темное пятно на которой увеличивается, хотя следы тория еще видны внутри «кратера» в виде слабо светящегося кольца (рис. 10, *б*—*е*). Одновременно слабеет эмиссия в области между базисной гранью и окрестностью граней [1210]. Дальнейшее испарение приводит к полному прекращению эмиссии с этого участка. Рис. 10, *г*—*е* показывает, как по мере прогрева торий, покидая окрестности граней [1210], накапливается на участке между ними, заполняя наблюдавшееся там темное пятно.

При ослаблении эмиссии с кольца около базисной грани проявляется ее ступенчатая структура, особенно хорошо наблюдаемая на рис. 10, *е—и*. Постепенно ослабевает эмиссия с внутренней и внешней сторон кольца, оно становится уже и распадается на отдельные светлые пятна. Рис. 10, *ж—и* показывают, что торий сильнее всего удерживается на ступеньках вокруг базисной грани, эмиссия с этой области значительно больше эмиссии с пояса боковых граней, в противоположность картине чистого карбида, на которой пояс всегда эмиттирует гораздо сильнее (см. рис. 2,*б*).

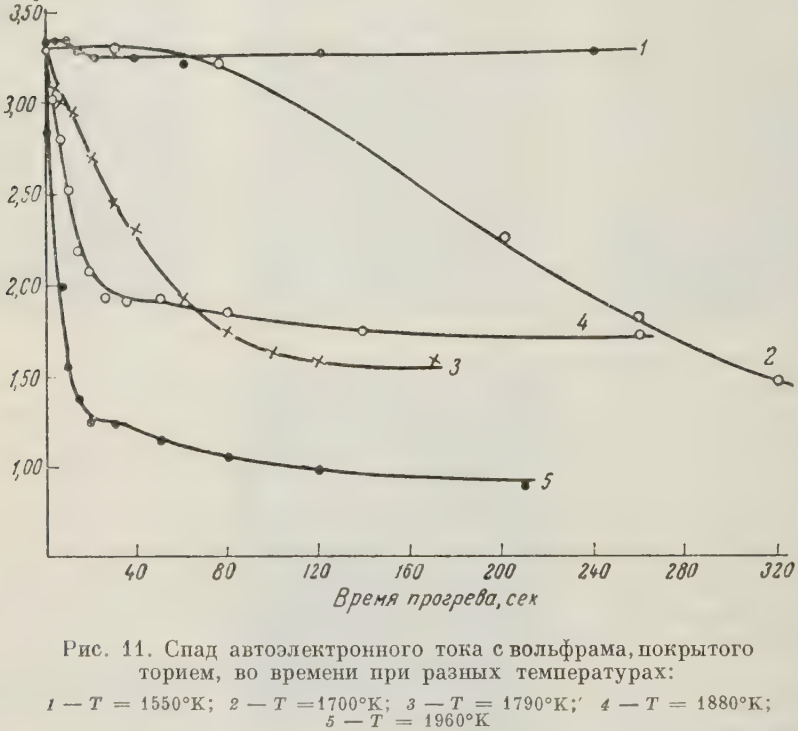


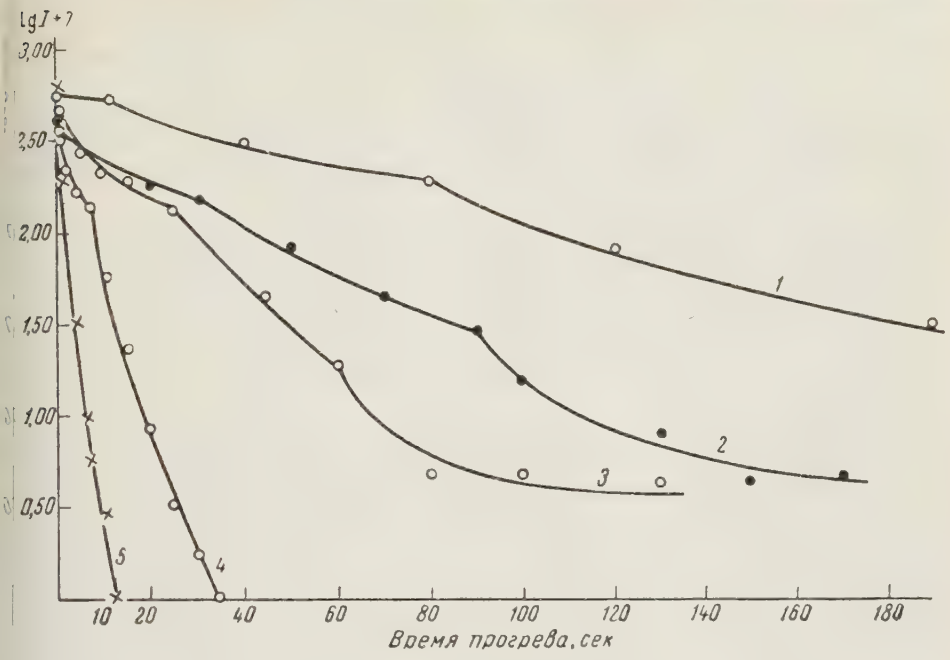
Рис. 11. Спад автоэлектронного тока с вольфрама, покрытого торием, во времени при разных температурах:
1 — T = 1550°K; *2* — T = 1700°K; *3* — T = 1790°K; *4* — T = 1880°K; *5* — T = 1960°K

С точки зрения, высказанной выше, это означает, что в случае чистого карбида эмиссия с пояса вызвана повышенной локальной напряженностью поля, в то время как эмиссия с кольца увеличена благодаря понижению работы выхода удерживающимся на нем торием.

Для определения скорости испарения тория с вольфрама и карбида вольфрама снималась зависимость автоэлектронного тока от времени прогрева при разных температурах. На острие наносился слой тория из ториевого источника, как описано выше, измерялся автоэлектронный ток при комнатной температуре и фиксированном напряжении, затем напряжение выключалось и острие прогревалось некоторое время при определенной температуре, после чего измерялся автоэлектронный ток при комнатной температуре и т. д. до полного испарения слоя. То же самое повторялось при другой температуре. Таким образом получены серии кривых рис. 11 и 12. Хорошее совпадение начальных значений автоэлектронного тока при заданном напряжении указывает на воспроизводимость начальных покрытий для всех кривых. Начальное покрытие было выбрано несколько меньше оптимального.

На рис. 13 приведен логарифм скорости испарения как функция обратной температуры, полученный из кривых рис. 11 и 12. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, что подтверждает экспоненциальный характер процесса. Наклон прямых для W и W_2C в пре-

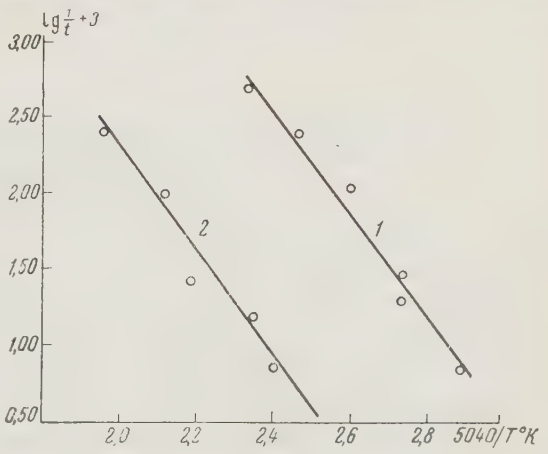
лах погрешности одинаков, хотя сами прямые лежат в разных областях мператур. Это означает, что энергии испарения тория с W и W_2C оди-аковы, но скорость испарения тория с вольфрама гораздо больше, чем карбида вольфрама при одинаковых температурах. Как известно, раз-



ис. 12. Спад автоэлектронного тока с монокристалла углерода, покрытого торием, во времени при разных температурах:

1 — T = 1940°K; *2* — T = 2030°K; *3* — T = 2130°K; *4* — T = 2220°K; *5* — T = 2360° K

ица в скорости испарения тория с вольфрамовых и карбидированных ольфрамовых катодов объяснялась различием в теплотах испарения, бнаруженным в работах Эндрьюс [15] и Лэнгмюра [1]. Результаты ра-оты [16] и наши указывают на равенство теплот испарения при раз-ых скоростях испарения. В [16] это объясняется различием в условиях ополнения запаса свобод-ого тория в вольфрамо-ых и карбидированных ольфрамовых катодах. днако в наших усло-иях, когда наблюдалось спарение монослоя тория, апыленного из внешнего точника на поверхность



ис. 13. Определение энергии парения тория с вольфрама и карбида вольфрама:

1 — вольфрам; *2* — карбид вольфрама

онокристаллов W и W_2C, такое объяснение неприемлемо. По-видимому, ричина наблюдаемого различия лежит в чем-то другом.

Действительно, скорость процесса определяется не только энергией ктивации, но и числом частиц, которые могут участвовать в процессе.

По-видимому, устойчивость слоя тория на карбиде вольфрама по сравнению с чистым вольфрамом обусловлена не большей энергией связи каждого атома с поверхностью, а числом позиций, из которых возможно испарение.

Из обсуждения эмиссионных картин рис. 10, *а—н* видно, что торий особенно долго задерживается на ступенчатом окружении базисной грани [0001]. Возможно, что испарение происходит только с периферии этого кольца, но затруднено со средних заполненных торием ступенек. Поверхность же чистого вольфрама, как известно, имеет гладкую структуру, и адсорбированный атом тория с почти одинаковой вероятностью может испариться с любого участка данной грани или области, покрытой атомами тория.

Абсолютное значение энергии испарения в наших опытах, определенное из наклонов прямых рис. 13, оказалось равным 4 *эв*, т. е. приблизительно вдвое меньше, чем в опытах Эндрьюс [15] для W_2C и Лэнгмюра [1] для вольфрама, получивших для поликристаллических проволок энергию испарения около 8 *эв*.

Можно высказать ряд соображений о причинах столь значительного расхождения.

1. Испарение тория с вольфрама и карбида вольфрама происходит не одновременно со всех граней монокристалла, но в последовательности, которая определяется энергией связи атома тория с данной гранью. В этом нас убеждает и вид кривых испарения рис. 11 и особенно рис. 12, на которых можно заметить плавные ступеньки, расположенные на одной высоте (т. е. отвечающие одинаковым эмиссионным токам) для всех температур. Энергия испарения определялась для средней части кривых, где можно было ручаться за достаточную точность измерений. В этой части кривых происходит удаление тория с окрестности грани [0001], окончательный уход тория с пояса граней [1120] и сужение кольца, образованного ступеньками вокруг грани [0001], что следует, например, из кривой *3* рис. 12, которой соответствуют снимки рис. 10, *г—и*. Дальнейший спад тока, связанный с удалением тория с кольца вокруг базисной грани, происходит значительно медленнее. В этой части точность измерений (на имеющихся кривых) недостаточна для определения теплоты испарения. Полученное низкое значение энергии испарения можно объяснить тем, что эта величина определена для граней, где торий связан относительно слабо. Если бы мы нашли энергию испарения с граней, где торий связан сильнее всего, мы получили бы обычное значение теплоты испарения. Для проверки этого предположения необходимо более детальное измерение спада тока со временем в более широком диапазоне температур.

2. Определение энергии испарения производилось при сравнительно больших покрытиях в начальной части кривых спада тока (рис. 11 и 12). Согласно [1, 17], энергия испарения зависит от покрытия f: при изменении f от 0,9 до 0,1 скорость испарения тория уменьшается в 13 раз, что означает увеличение энергии испарения на 0,5 *эв* (при 2000°K) — поправка, недостаточная для объяснения наблюдаемого расхождения.

3. При напылении тория на острие часть его попадает на дужку, температура которой на 30—200° выше температуры вершины острия. Испаряясь с дужки, торий может попадать на острие и задерживать спадание тока тем сильнее, чем выше температура, что приведет к уменьшению наклона прямых рис. 13.

4. Полученное значение энергии активации можно приписать процессу миграции тория по вольфраму. Энергия миграции по оценке, сделанной в [17], составляет 110 *ккал/моль* (4,8 *эв*). Из последовательности эмиссионных картин рис. 10, *а—н* видно, что к концу цикла испарения торий на острие не остается. Торий может исчезать, не только испаряясь с кончика, но и мигрируя на образующую конуса острия при наличии достаточ

ого градиента концентрации. Однако область температур, в которой ротекает этот процесс (1700—2300°К), ближе к области испарения, не-ели к области миграции. Необходимо добавить, что миграция тория с ной стороны острия на другую наблюдалась в наших опытах при 1200—00°К.

ВЫВОДЫ

1. В автоэмиссионном микроскопе (электронном проекторе) получены иссионные изображения монокристаллов вольфрама и карбида воль-рама при адсорбции на них тория. Наблюдалась последовательность появ-ния тория при адсорбции и ухода его при испарении с разных граней.

2. С этих же объектов сняты зависимости автоэлектронного тока от крытия и определены значения работы выхода для оптимального и тол-ого слоев тория по отношению к чистому вольфраму и чистого карбида льфрама по отношению к толстому слою тория.

3. Прослежен переход стуктуры чистого вольфрама в структуру кар-да вольфрама.

4. Установлено, что возрастание эмиссионного тока при переходе от к W_2C в процессе карбидизации связано с появлением выступов, обе-ечивающих большую локальную напряженность поля.

5. Показано, что скорость испарения тория с вольфрама значительно льше скорости испарения тория с карбида вольфрама, но что энергии парения равны.

6. Получено численное значение энергии испарения, равное 4 *эв*, о в два раза меньше значения, полученного рядом авторов для поли-исталлических проволок.

7. Высказывается предположение о разнице в теплоте испарения с зных граней и указывается, что полученное значение следует отнести к уппе граней, для которых энергия связи атома тория с подложкой не ибольшая.

ЛИТЕРАТУРА

А. Л. Рейман, Термоионная эмиссия, ГИТТЛ, 1940.
E. W. Müller, Z. Phys., 1937, **106**, 541.
M. Benjamin, R. O. Jenkins, Proc. Roy. Soc. A, 1942, **180**, 225.
K. Becker, Z. Metallkunde, 1928, **20**, 12, 437; Z. Elektrochem., 1928, **34**, 9, 640.
C. W. Horstings, J. Appl. Phys., 1947, **18**, 1, 95.
E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss., 1953, **27**, 290.
А. П. Комар, Ю. Н. Таланин, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, 1137.
Ю. В. Зубенко, И. Л. Сокольская, Докл. на 8-м Всесоюзном совещании по катодной электронике, Радиотехника и электроника, 1958, **3**, 8, 1100.
E. W. Müller, Z. Phys., 1949, **126**, 643.
И. С. Андреев, ЖТФ, 1952, **22**, 9, 1428.
E. Brüche, H. Mahl, Z. techn. Phys., 1936, **17**, 3, 81.
W. Dyke, J. P. Barbour, E. E. Martin, J. K. Trolan, Phys. Rev., 1955, **99**, 1192.
R. H. Heafer, Z. Phys., 1940, **116**, 604.
А. П. Комар, Ю. Н. Таланин, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1958, **22**, 594.
M. Andrews, Phys. Rev., 1929, **33**, 454.
R. O. Jenkins, W. G. Trodden, Brit. J. Appl. Phys., 1959, **10**, 1, 1.
W. Brattain, J. A. Becker, Phys. Rev., 1933, **43**, 428.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ЭМИССИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ КАТОДА ТИПА КОНДЕНСАТОРА

Г. С. Крейнина, Л. Н. Селиванов, Т. И. Шумская

Изучались в статическом режиме эмиссия и проводимость холодного катода типа конденсатора структуры Al — Al_2O_3 — Ag для разных толщин пористой и плотной пленок Al_2O_3. Катод такого типа впервые был изготовлен Вудынским [1] и представляет собой конденсатор с тонкой диэлектрической прослойкой и одним полупрозрачным металлическим электродом.

1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАТОДОВ

Для изготовления катодов структуры Al—Al_2O_3—Ag поверхность алюминия после предварительной химической очистки электрополировалась и электролитически покрывалась оксидной пленкой. При электролитическом оксидировании катодами служили угольные стержни. Изучались оксидные пленки различной структуры: плотные и пористые. Плотные пленки содержали относительно небольшое число пор. Они получались в водном растворе буры и борной кислоты, содержащем на 1 *л* воды 6 *г* борной кислоты и 0,25 *г* буры. Режим электролитического оксидирования: при постоянной плотности тока 3 *ма/см*^{2} напряжение на ванне доводилось до определенной величины, а затем сохранялось постоянным, и пластинка формировалась до тех пор, пока сила тока уменьшалась не менее чем на два порядка. Это постоянное напряжение, называемое напряжением формирования, не достигало напряжения искрения. При таком способе получения толщина пленки однозначно определяется напряжением формирования [2, 3] (см. таблицу).

Принятые значения толщин для плотных и пористых пленок в зависимости от напряжения или времени оксидирования [2, 3]

Плотные пленки		Пористые пленки	
V, *в*	*d*, *мк*	*t*, *мин*	*d*, *мк*
50	0,06	5	0,6
		8	0,9
100	0,15	10	1,1
		15	1,6
200	0,34	20	2,1
300	0,50	25	2,5
400	0,70	30	3,0
500	0,90	40	3,9
600	1,06	50	4,8
		60	5,8

Пористые пленки получались при электролитическом оксидировании алюминия в пятипроцентном водном растворе щавелевой кислоты при постоянной плотности тока 15 *ма/см*^{2} [4]. При этом толщина пленки определяется продолжительностью оксидирования. Последняя у нас изменялась от 5 до 60 *мин*. Толщина пористых пленок определялась по значению емкости конденсатора. Диэлектрическая проницаемость пленки принималась равной 8. Значения толщины пленки в зависимости от времени оксидирования также приведены в таблице. Погрешность в определении толщины этим методом может достигать 50%.

Полученная оксидная пленка покрывалась путем напыления в вакууме полупрозрачным (толщины, по-видимому, порядка 100 Å) слоем серебра.

При изготовлении конденсаторов с пленками толщины менее 2 *мк* перед напылением серебра под контакт наносился слой вакуумного цемен-

а. Напряжение к конденсатору подводилось при помощи механических ажимов. Собранный катод изображен на рис. 1. Коллектор электронов асполагался на расстоянии порядка 1 *см* от конденсатора и имел вид отрытой прямоугольной коробки, в которую погружался катод. Напряжение на коллектор подавалось относительно слоя Ag. Вакуум при измеениях поддерживался на уровне $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

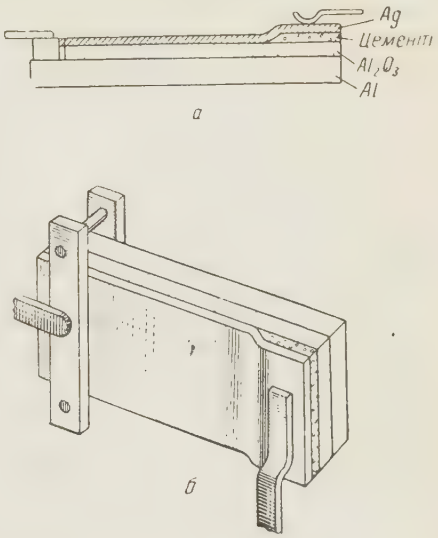


Рис. 1. Катод типа конденсатора: *а* — структура катода; *б* — внешний вид катода

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

а) Эмиссионные свойства катода типа конденсатора. Характерной особенностью катодов типа конденсатора является появление заметной эмиссии при определенном напряжении на слое. Величина этого напряжения увеличивается с увеличением толщины пленки. При постоянном напряжении на слое ток в цепи коллектора отличен от нуля при нулевом напряжении на нем. С увеличением напряжения на коллекторе $U_к$ сила тока растет, а затем достигает насыщения (рис. 2). Зависимость эмиссионного тока от напряжения на слое при $U_к$ = const представлена на рис. 3. Начиная с некоторого значения напряжения на слое, появляется нестабильность тока эмиссии. При этом на поверхности катода появляются искры, и дальнейшее повышение напряжения может

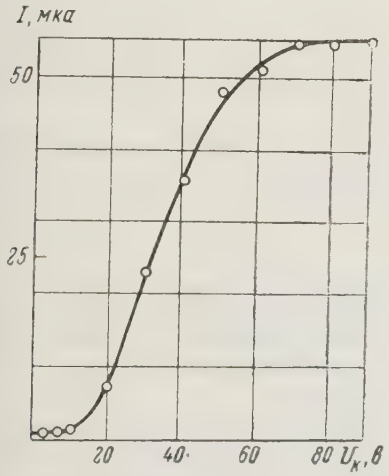


Рис. 2

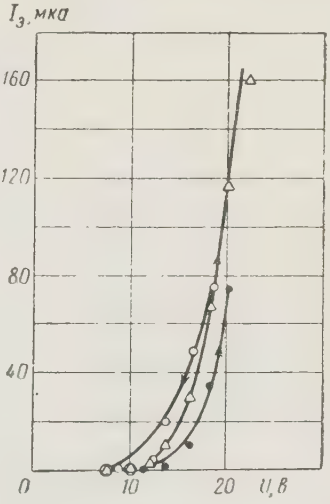


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость тока в цепи коллектора от напряжения на коллекторе. Напряжение на слое 14 *в*. Пленка пористая, $d = 0{,}6$ *мк*

3. Зависимость тока эмиссии от напряжения на слое Al_2O_3. Напряжение на коллекторе 90 *в*. Пористая пленка толщины $d = 2{,}5$ *мк*. Стрелки указывают, в какой последовательности получались точки на кривых. Сначала была получена кривая с темными кружками, затем — со светлыми и, наконец, с треугольниками

привести к разрушению катода. Величина эмиссии, как видно из повторных кривых рис. 3, как правило, со временем изменяется, однако характер кривых сохраняется.

С уменьшением толщины пленки сила эмиссионного тока увеличивается, и эмиссия становится более устойчивой как для плотных, так и для

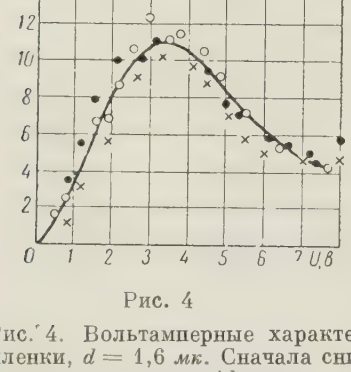


Рис. 4

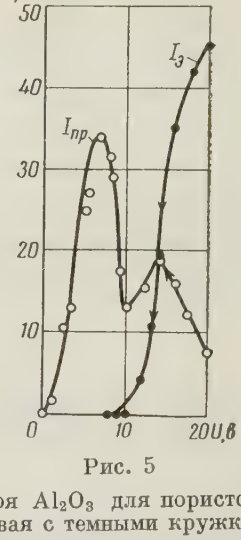


Рис. 5

Рис. 4. Вольтамперные характеристики слоя Al_2O_3 для пористой пленки, $d = 1{,}6$ *мк*. Сначала снималась кривая с темными кружками при минусе на Al, затем — кривая со светлыми кружками при плюсе на Al, последней снималась кривая с крестиками при минусе на Al.

Рис. 5. Зависимость тока проводимости и тока эмиссии от напряжения на слое. Напряжение на коллекторе 90 *в*. Пленка пористая, $d = 1{,}1$ *мк*. Кривые получены при уменьшении напряжения на слое

пористых пленок. Следует отметить, что величина эмиссии, полученная с пористых пленок, была больше, чем с плотных. Максимальное зафиксированное нами на вольтамперной характеристике значение эмиссионного тока составляет 400 *мка* для пористой пленки толщины 0,6 *мк* при напряжении на слое 17 *в* и на коллекторе 40 *в*. Величина эмиссии сильно растет с ростом проводимости слоя.

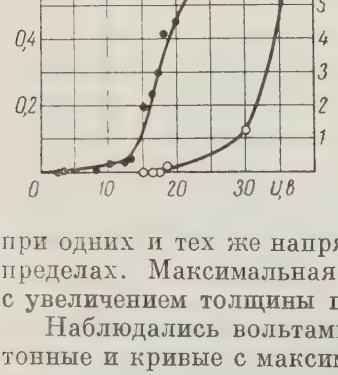


Рис. 6. Зависимость тока проводимости (*1*) и тока эмиссии (*2*) от напряжения на слое Al_2O_3 при монотонном ходе кривой проводимости слоя. Пористая пленка, $d = 2{,}5$ *мк*

б) Проводимость слоя. Для образцов, полученных при одинаковых условиях оксидирования, сила тока через слой при одних и тех же напряжениях на слое может изменяться в широких пределах. Максимальная сила тока для разных толщин пленок разная и с увеличением толщины падает.

Наблюдались вольтамперные характеристики слоя двух видов: монотонные и кривые с максимумом. Вид вольтамперных характеристик и сила тока в слое не зависят от полярности включения (рис. 4).

Падающая ветвь после максимума обычно простиралась до начала заметной сквозной эмиссии, а затем ток в слое, как правило, опять начи-

ал увеличиваться (рис. 5). При дальнейшем увеличении напряжения на лое иногда наблюдался и второй максимум. Максимумы кривой были оспроизводимыми. Условия появления кривых проводимости с максиумом или монотонных кривых недостаточно ясны. Однако для пленок ,06—0,6 *мк*, как правило, наблюдались кривые с максимумом. Если еличина тока в слое со временем сильно уменьшалась, то вольтамперные арактеристики проводимости слоя становились монотонными. Эмиссия лектронов наблюдалась также и тогда, когда кривые проводимости были онотонными (рис. 6).

ВЫВОДЫ

1. Были изготовлены катоды типа конденсатора структуры $Al—Al_2O_3—$ g с минимальными толщинами пленок 600 Å. Пленка Al_2O_3 получалась результате электролитического окисления Al в растворах, из которых цин растворял, а другой не растворял его окись. Слой Ag получался путем апыления в вакууме. Его толщина была порядка 100 Å.

2. Зависимости эмиссионного тока от напряжения на слое, снятые в татическом режиме для разных толщин плотной и пористой пленок Al_2O_3, оказывают, что эмиссия является следствием сильного электрического оля в пленке.

3. Наблюдались два типа вольтамперных характеристик проводимоси слоя: монотонные и кривые с максимумом.

ЛИТЕРАТУРА

М. М. Вудынский, ЖТФ, 1950, **20**, 1306.
Л. Н. Закгейм, Электролитические конденсаторы, ГЭИ, 1954.
Б. В. Дерягин, Р. М. Фридлянд, ЖТФ, 1948, **18**, 1443.
А. М. Ямпольский, Оксидирование и фосфатирование металлов, Машгиз, 1950.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

1960 № 8

НОВЫЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ АВТОЭЛЕКТРОННЫХ ЭМИТТЕРОВ ИЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

А. П. Комар, В. П. Савченко, В. Н. Шредник

Для получения чистых автоэмиттеров из сравнительно легкоплавких металлов и сплавов предлагается метод использования локального вакуумного пробоя, заторможенного жесткой обратной связью. Полученные так автоэмиттеры стабильны (в отличие от «усов» Гомера) и обладают чистой металлической поверхностью. Как иллюстрация метода приводятся автоэмиссионные картины чистых монокристаллов металлов Au, Ag, Cu и впервые полученные автоэмиссионные картины монокристаллов однофазных сплавов Ni_3Mn, Cu_3Pt, Cu_3Au. Предлагаемый метод расширяет возможности исследований в автоэлектронном проекторе.

Для работы в проекторе с автоэлектронными эмиттерами, имеющими чистую поверхность, особое значение приобретают обезгаживание эмиттеров и очистка их от поверхностных загрязнений и примесей. В случае тугоплавких металлов, как W и Mo, такая очистка и обезгаживание легко осуществляются сильным прогревом ($T \geqslant 2000°C$).

Образцы металлов и сплавов с температурой плавления $T_{пл} < 1500°C$, образующих нелетучие и неразлагающиеся при температурах $T < T_{пл}$ соединения, не очищаются от таковых простым прогревом в вакууме при $T < T_{пл}$ [1]. Кроме того, низкая температура рекристаллизации и большая скорость миграции атомов этих металлов приводят к быстрому увеличению радиуса кривизны острия и, следовательно, к практически неприемлемым напряжениям.

Р. Гомер, исследуя выращенные прямо в электронном проекторе нитевидные кристаллы — «усы» [2], показал, что они могут быть использованы как автоэлектронные эмиттеры для изучения легкоплавких металлов (Al, Fe, Cu и др.) по их автоэмиссионным изображениям.

В данной работе описывается другой метод изготовления весьма стабильных эмиттеров из легкоплавких металлов и сплавов [3].

Предлагаемый метод изготовления автоэмиттеров заключается в использовании вакуумного пробоя, развивающегося в проекторе между острием из исследуемого материала (отрицательный электрод) и экраном (положительный электрод).

Механизм такого пробоя подробно описан в работах Дайка и др. [4]. Исходное острие приготовляется электрохимическим травлением с радиусом кривизны $R < 1$ *мк*.

Для того чтобы вакуумный пробой был локальным и не оплавлял острия до большого радиуса, в цепь проектора включался элемент, ограничивающий ток пробоя. Такими ограничивающими элементами могли служить последовательно включенное активное или индуктивное сопротивление, резонансный контур высоковольтного выпрямителя [5], выполненного по особой схеме.

В результате локального пробоя отдельные участки приповерхностного слоя острия расплавлялись джоулевым теплом. Наличие значительной напряженности электрического поля обусловливало вытягивание жидкости и образование бугорка [6]. Хороший тепловой контакт жидкого бугорка с острием обусловливал быструю кристаллизацию его после обры

за пробоя. Предположение о локальности пробоя хорошо подтвердилось в случае острия из сплава Ni_3Mn. При уже существующем бугорке локальный пробой может возникнуть в другом месте, и тогда можно заметить изменение вида первоначального бугорка из-за конденсации материала острия, испаренного в процессе образования второго бугорка.

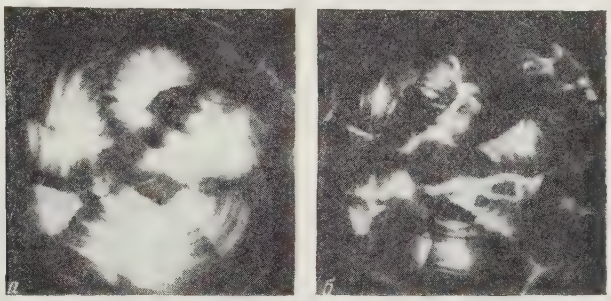


Рис. 1

а — автоэмиссионное изображение вольфрамового острия после пробоя (срыва); *б* — автоэмиссионное изображение того же острия после прогрева при $T=1700°C$ в течение 10 *мин*

Напыление испарившегося во время пробоя материала на образовавшийся бугорок, очевидно, всегда имеет место, обусловливая размытость автоэмиссионных изображений исходных эмиттеров [3].

Характерным предпробойным состоянием является появление на поверхности исходного острия субмикроскопического кристаллика легколетучей компоненты сплава или в случае чистых металлов легколетучих примесей, инициирующих пробой. Если исходное острие достаточно гладкое, эмиттирует всей поверхностью и примеси тщательно удалены, как, например, в случае W, то локализовать пробой не удается и острие оплавляется в целом, а не локально.

Бугорок [3] на поверхности острия эмиттирует автоэлектронный ток, во много раз превышающий автоэлектронный ток с окружающих областей острия, в силу значительного увеличения напряженности поля E у поверхности бугорка. На экране проектора можно наблюдать его автоэлектронное изображение.

Поскольку бугорок образуется из жидкой фазы, можно надеяться, что приготовленный таким образом автоэмиттер наиболее полно, по сравнению с другими методами, очищен от газов и других летучих примесей и окислов.

Локальный вакуумный пробой в парах металла для изготовления бугорков-эмиттеров можно осуществлять как при использовании постоянного, так и импульсного высокого напряжения. Импульсный режим с частотой повторения импульсов от 2 до 100 *гц* и длительностью импульса от 100 до 3 *мксек* оказывается более удобным, особенно для легкоплавких металлов, вследствие большей устойчивости получающегося бугорка при дальнейшей работе с ним [7] как с острием обычного типа.

На рис. 1, *а* показано автоэмиссионное изображение вольфрамового острия после пробоя. Картина наблюдалась при напряжении на аноде, значительно превышающем первоначальное, из чего следует, что радиус острия сильно увеличился. На фотографии отчетливо видна поликристаллическая структура. Длительный сильный прогрев такого острия (рис. 1, *б*) не привел к существенным изменениям структуры и огранки вольфрамового автоэмиттера. Вероятно, это и есть автоэмиссионное изображение вольфрамового острия, оплавленного вакуумной дугой [4].

На рис. 2, *а*, *г*, *ж*; 3, *а*, *г*, *ж* изображены автоэмиссионные картины бугорков из разных металлов и сплавов, полученных локальным пробоем

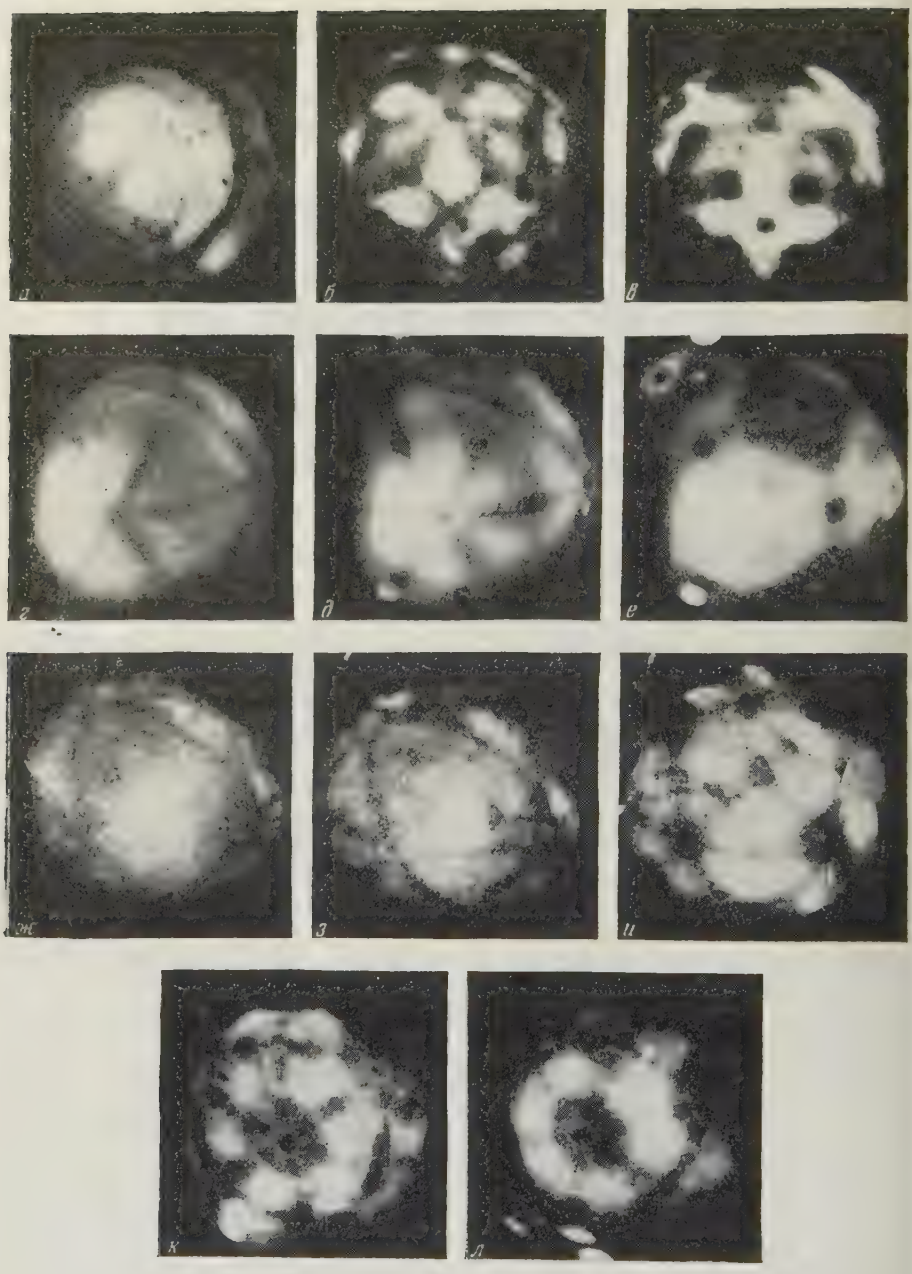


Рис. 2

а — автоэмиссионное изображение кристалла Ni, полученного пробоем; *б* — тот же кристалл после прогрева при $T = 500°C$ в течение 1 *мин*; *в* — тот же кристалл после прогрева при $T = 650°C$ в течение 1 *мин*; *г* — автоэмиссионное изображение кристалла Cu, полученного пробоем; *д* — тот же кристалл после прогрева при $T = 150°C$ в течение 1,5 *мин*; *е* — тот же кристалл после прогрева при $T = 250°C$ в течение 10 *мин*; *ж* — автоэмиссионное изображение кристалла Ag, полученного пробоем; *з* — тот же кристалл после прогрева при $T = 150°C$ в течение 1 *мин*; *и* — тот же кристалл после прогрева при $T = 350°C$ в течение 1 *мин*; *к* — автоэмиссионное изображение кристалла Au, полученного пробоем и прогретого при $T = 150°C$ в течение 2 *мин*; *л* — тот же кристалл после прогрева при $T = 250°C$ в течение 1 *мин*

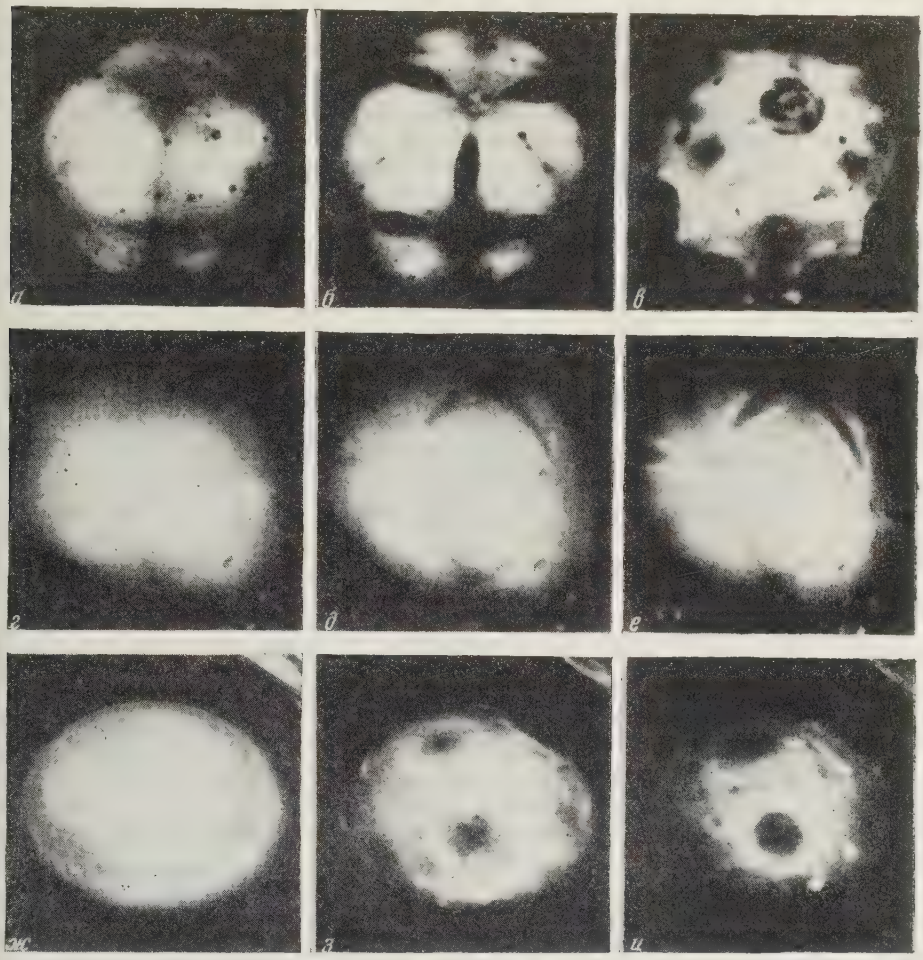


Рис. 3

— автоэмиссионное изображение кристалла сплава Ni_3Mn, полученного пробоем; *б* — тот же кристалл после прогрева при $T = 500°C$ в течение 2 *мин*; *в* — тот же кристалл после прогрева при $T = 750°C$ в течение 5 *мин*; *г* — автоэмиссионное изображение кристалла сплава $AuCu_3$, полученного пробоем; *д* — тот же кристалл после прогрева при $T = 350°C$ в течение 1 *мин*; *е* — тот же кристалл после прогрева при $T = 600°C$ в течение 1,5 *мин*; *ж* — автоэмиссионное изображение кристалла сплава Cu_3Pt, полученного пробоем; *з* — тот же кристалл после прогрева при $T = 500°C$ в течение 1,5 *мин*; *и* — тот же кристалл после прогрева при $T = 550°C$ в течение 3 *мин*

их парах. Нам удалось при помощи предлагаемого метода получить втоэмиссионные картины для Ni, Fe, Cu, Ag и Au, а также сплавов Ni_3Mn, $AuCu_3$, Cu_3Pt и Cu_3Pd.

Полученные таким образом автоэмиттеры, как правило, не имеют рко выраженных кристаллографических граней одной зоны. Слабое проявление таковых наблюдалось у Cu и Ni_3Mn (рис. 2, *г* и 3,*а*), что, вероятно, связано с нагревом бугорка в процессе или после кристаллизации.

При больших плотностях автоэмиссионного тока неоднократно наблюдалось, что эмиттирующий бугорок разогревался; это приводило к появлению кристаллографической огранки у последнего.

Автоэмиссионные картины рис. 2, *б*, *д*, *з*, *к*; 3, *б*, *д*, *з* показывают, что слабая непродолжительная тепловая обработка приводит к появлению ясно выраженных граней. На рис. 2, *б*, изображающем автоэмиссионную картину бугорка никеля, отчетливо проявились зоны [110], а на рис. 3,*б*— же зоны кристаллического бугорка сплава Ni_3Mn. Родственные по руктуре металлы одной группы Cu, Ag и Au ограняются, отчетливо

выявляя одни и те же грани {111} и {100} (рис. 2, *д*, *з*, *и*, *к*). Это вполне естественные грани для металлов кубической структуры с элементарной ячейкой в виде куба с центрированными гранями. Такую же характерную огранку приобретает при слабом нагреве и сплав $AuCu_3$ (рис. 3, *д*). Кристалл сплава Cu_3Pt, как видно на автоэмиссионном изображении (рис. 3, *з*, ограняясь, не выявляет кристаллографических поясов, но наиболее плотно упакованные грани {100} и {111} выражены вполне отчетливо.

Последующая более сильная тепловая обработка автоэмиттеров из Ni, Cu, Ag и Au (рис. 2, *в*, *е*, *и*, *л*) приводила к дальнейшему совершенствованию граней и диффузии летучих примесей на поверхность острия. В случае сплава Ni_3Mn на поверхность диффундирует более летучая компонента, а именно Mn. На автоэмиссионном изображении (рис. 3,*в*) видна сильно эмиттирующая поверхность кристалла этого сплава, покрытая слоем марганца (работа выхода марганца меньше таковой для никеля). Если летучести компонент сплава не сильно отличаются ($AuCu_3$, Cu_3Pt), то дальнейший прогрев, как и в случае чистых металлов, приводит к совершенствованию граней и диффузии примесей на поверхности (рис. 3, *е*, *и*).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss., 1953, **27**, 290.
2. A. J. Melmed, R. Gomer, J. Chem. Phys., 1959, **30**, 2, 586.
3. А. П. Комар, В. П. Савченко, В. Н. Шредник, Докл. АН СССР 1959, **129**, 3, 540.
4. W. P. Dyke, W. W. Dolan, Advances Electronics, **8**, N. Y. Acad. Press 1956.
5. Б. Смиренин, Справочник по радиотехнике, ГТИ, 1950.
6. M. Drechsler, Z. Elektrochem., 1957, **61**, 48.
7. W. P. Dyke, J. P. Barbour, J. Appl. Phys., 1956, **27**, 356.

Физико-технический институт
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1959

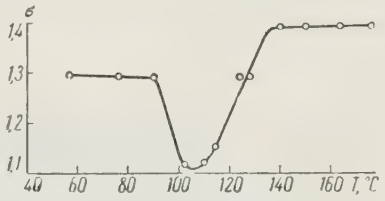
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВТОРИЧНАЯ ЭМИССИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Е. С. Машкова

Для сегнетоэлектрических монокристаллов кислороднооктаэдрического типа — титаната бария $BaTiO_3$ и титаната свинца $PbTiO_3$ — экспериментально наблюдается в окрестности точки Кюри минимум на кривой температурной зависимости коэффициента вторичной эмиссии [1]. Типичная кривая для $BaTiO_3$ представлена на рисунке. Ниже сделана попытка объяснить это явление.

Рассмотрим процесс возникновения вторичных электронов в сегнетоэлектрических образцах, следуя существующим квантово-механическим теориям образования вторичных электронов в твердых телах [2, 3]. Поскольку исследуемые нами сегнетоэлектрические монокристаллы являются полупроводниками или диэлектриками ($\rho \simeq 10^8$ *ом·см* для $PbTiO_3$ при $T = 22°C$; $\rho \simeq 10^{13}$ *ом·см* для $BaTiO_3$ при $T = 22°C$), предположим, что потенциальная функция взаимодействия первичного электрона с электроном решетки может быть представлена следующим образом [3]:



Кривая зависимости коэффициента вторичной эмиссии от температуры для монокристалла титаната бария при $E_p = 450$ *эв*

$$(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{R} - \vec{r}|} + \frac{e^2(\varepsilon - 1)}{\varepsilon (\vec{R} - \vec{r})} e^{-\frac{\lambda}{|\vec{R} - \vec{r}|}},$$

причем $\varepsilon_{стат} > \varepsilon > n^2$.

Нашему случаю соответствует приближение сильной связи. Учитывая это обстоятельство и проведя элементарные расчеты на основе формул работы [3], получаем формулу для определения полного интегрального сечения взаимодействия, т. е. для числа возникших вторичных электронов:

$$P = \frac{4\pi m e^4}{E_p h^2} |L_{\vec{k}\,\vec{k}'}|^2 \left\{ \left[\frac{1}{\varepsilon^2} \ln \frac{2E_p}{E_{\vec{k}\,\vec{k}'}} + \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2} \ln \frac{4E_p(E_p + E_0)}{E^2_{\vec{k}\,\vec{k}'} + 4E_p E_0} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon^2} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{4E_p(E_p + E_0)}{E^2_{\vec{k}\,\vec{k}'} + 4E_p E_0} - \left(\frac{1}{2} \frac{4E_p + E_0}{E^2_{\vec{k}\,\vec{k}'} + 4E_p E_0} - \frac{E_0}{E_0 + E_p} \right) \right] \right\},$$

где $|L_{\vec{k}\,\vec{k}'}|$ — вероятность оптического перехода; E_p — энергия первичного электрона; $\vec{k}$, $\vec{k}'$ — волновые векторы электрона решетки до и после взаимодействия; $E_{\vec{k}\,\vec{k}'} = \frac{h^2}{2m}(k - k')^2$; $E_0 = \frac{h^2}{2m}\lambda^2$.

Итак, количество возбужденных электронов явно зависит от диэлектрической проницаемости. Для сегнетоэлектриков диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \gg 1$ и тогда можно записать

$$P = \frac{\text{const}}{E_p} \left[A_1 + \frac{1}{\varepsilon} A_2 + \frac{1}{\varepsilon^2} A_3 \right].$$

В сегнетоэлектриках наблюдается особый случай поведения диэлектрической проницаемости: оставаясь относительно постоянной как при температурах больше точки Кюри, так и при температурах меньше точки Кюри, диэлектрическая прони-

паемость в окрестности точки Кюри имеет резкий максимум [4, 5]. Это ведет в соответствии с выражением для P к уменьшению количества возбужденных электронов в окрестности точки Кюри. Возможно, что в окрестности точки Кюри изменяются не только условия возбуждения электронов решетки, но и условия выхода возбужденных электронов.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Н. А. Капцову и Г. В. Спивaку за интерес и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Машкова, Г. А. Четверикова, Радиотехника и электроника, 1959, 4, 12, 2068.
2. A. I. Dekker, A. Van-der-Ziel, Phys. Rev., 1952, 86, 755.
3. A. Van-der-Ziel, Phys. Rev., 1953, 92, 35.
4. Б. М. Вул, Электричество, 1946, 3, 12.
5. Г. А. Смоленский, ЖТФ, 1950, 20, 134.

Физический факультет
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова
Кафедра электроники

Поступило в редакцию
14 XI 1959

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ — ВИСКЕРСОВ

И. Г. Сиротенко, Г. В. Спивак, А. Громан

Целью данной работы являлось выяснение возможности получения токов автоэмиссии из полупроводниковых нитевидных монокристаллов — вискерсов, выращенных из окисленных вольфрама и молибдена. Важно также было установить возможность одновременной эмиссии всей системы автокатодов, ибо нитевидные микромонокристаллы растут сплошной «бахромой». Этот случай интересен тем, что для обеспечения величины и стабильности автоэмиссионного тока мы встречаемся с естественно выросшей на подложке «щеткой» микроострий с их большой концентрацией на 1 $см^2$. Следует отметить, что экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии (аээ) вообще полупроводников предпринято недавно и распространено пока на малое число объектов. В связи с развитием теории вискерсы в виде металлических монокристаллов привлекли внимание многих исследователей. Герринг и Гальт [1] обратили внимание на их механические свойства, близкие к свойствам идеальных кристаллов. Рассмотрение механизма роста вискерсов ртути из газообразной фазы проведено Сирсом [2, 3].

Предполагается, что вискерс является совершенным кристаллом с единственной винтовой дислокацией, направленной вдоль оси, что нашло экспериментальное подтверждение в ряде случаев.

При росте вискерса на подложке происходит конденсация частиц пара в определенных низко-индексных кристаллографических направлениях. Рост начинается с концентраций пара, значительно меньших чем те, которые необходимы для возникновения двумерных зародышей, рассматриваемых классической теорией роста кристаллов.

Высокая прочность вискерсов на разрыв (приблизительно на порядок или два больше прочности нормальных кристаллов) и малые размеры указывали на возможность применения их в качестве острий для автоэлектронного и ионного проекторов.

Гомер [4] наблюдал эмиссионные изображения вискерсов ртути, выращенных на вольфрамовой подложке, и изучал кинетику их роста. Этот метод [5] был расширен на Cu, Fe, Al и др. Опыты [4,5] показали, что монокристаллические вискерсы достаточно прочны для получения автоэмиссионных изображений, как это можно было ожидать из опытов Герринга, Гальта, Бреннера и других [6].

Вискерсы окислов W и Mo были получены при изучении влияния концентрации паров на размеры и скорость роста вискерсов из газовой фазы [9]. Процесс роста вискерсов из газовой фазы наиболее в общем виде был рассмотрен ранее [2—3]. Описанные до сих пор микровискерсы окислов металлов получались при подогреве металлов в течение нескольких часов в атмосфере воздуха. Полученные таким способом на поверхности металлов микровискерсы можно наблюдать только в электронном микроскопе, так как их длина ~ 1 *мк* и диаметр ~ 100 Å.

Своей задачей мы ставили получение полупроводниковых вискерсов и наблюдение автоэлектронной эмиссии с этих монокристаллов. В современной литературе по автоэмиссии [7, 8] эмиссионные свойства полупроводниковых вискерсов не описаны.

Полученные нами вискерсы окислов вольфрама и молибдена имеют размеры больше обычных микровискерсов.

Нами использовалась следующая методика. В кварцевой трубке длиной 15 *см* и диаметром 6 *мм*, запаянной с одного конца, помещалось небольшое количество порошка окислов вольфрама или молибдена. Окислы получались сжиганием проволок в атмосфере кислорода. При подогреве в атмосфере воздуха нижнего конца трубки происходила сублимация окислов, и пары конденсировались на более холодных частях трубки (рис. 1). На определенной высоте в зависимости от концентрации паров и градиента температуры вискерсы росли в большом количестве. При более высоких концентрациях паров вискерсы принимали форму «дендритов» (рис. 2).

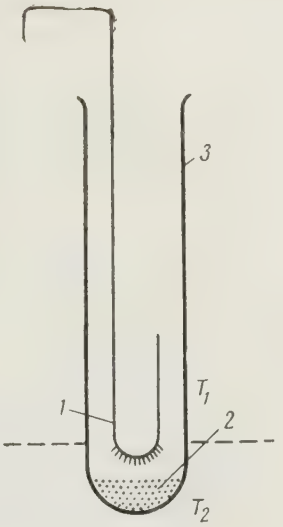


Рис. 1. Рост вискерсов окиси W на проволочной петле:
1 — W-проволока; *2* — окись W; *3* — кварцевая трубка; T — комнатная температура; $T_2 \backsim 1000°C$ для окиси W и $\backsim 700°$ C для окиси Mo

В отличие от окиси молибдена рост вискерсов окиси вольфрама наблюдался не только на стенках трубки, но и на поверхности исходной окиси.

Чтобы получить вискерсы в удобной форме для исследования автоэмиссии в микропроекторе, в кварцевую трубку вводилась петля или конец вольфрамовой или молибденовой проволоки (рис. 1), на которых росли вискерсы. После этого проволочная петля монтировалась обычным способом в проектор. В случае окиси молибдена вискерсы были получены также и следующим способом. Из молибденовой проволоки диаметром 0,4 *мм* делалась спираль диаметром 5 *мм* и длиной 5 *см* (рис. 3). Один из концов спирали изгибался в форме петли и помещался внутрь спирали так, чтобы конец петли находился примерно на середине спирали. При подогреве нижнего конца спирали слабым кислородным пламенем молибден окислялся и образующиеся пары окисла конденсировались на петле в форме вискерсов. В каждом из описанных мето-

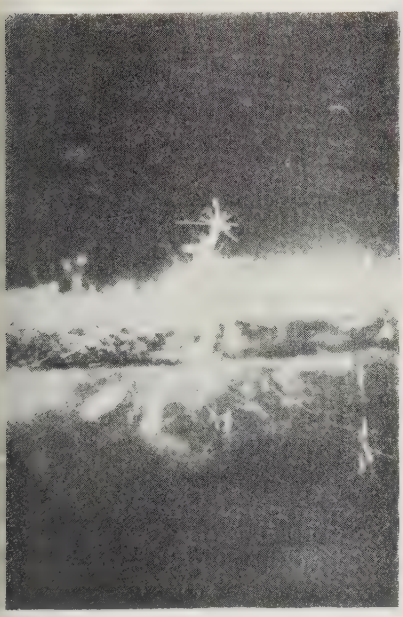


Рис. 2. Рост вискерсов окиси молибдена в форме «дендритов» (×120)

ов вискерсы росли в продолжение нескольких секунд, достигая длины в несколько миллиметров (окись молибдена) и одного миллиметра (окись вольфрама). Толщина варьировалась от 0,1 до нескольких микрон.

На рис. 4 представлены вискерсы окиси вольфрама при увеличении 400×; на рис. 5 — снимок отдельного вискерса в электронном микроскопе при увеличении 8000×.

Вискерсы затем впаивались в трубку микропроектора. Откачка производилась форвакуумными и диффузионным масляными насосами, и после отжига и вымораживи-

вания паров масла и прогрева металлических частей экспериментальная трубка при вакууме 10^{-7} *мм* рт. ст. отпаивалась, а дальнейший вакуум улучшался титановым геттером.

Предварительные наблюдения проводились при различных давлениях. Изменение тока регистрировалось при изменении напряжения. При давлении 10^{-6}— 10^{-7} *мм* рт. ст. и напряжении 6—9 *кв* эмиссия нестабильна, но с улучшением вакуума до 10^{-8} *мм* рт. ст. и выше стабильность становится вполне достаточной для наблюдения. Суммарный автоэмиссионный ток с бахромы вискерсов составлял 10—30 *мка*. На флуоресцирующем экране возникают отдельные пятна, соответствующие, очевидно, отдельным эмиттирующим вискерсам.

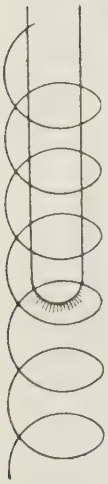


Рис. 3. Рост вискерсов окиси Mo при подогреве нижнего конца спирали

При увеличении напряжения расположение пятен меняется, однако ионная бомбардировка и большие плотности тока, приводящие к гибели острий, на общем токе существенно не сказываются, так как начинают эмиттировать другие острия.

Таким образом установлено, что система полупроводниковых вискерсов может дать достаточно стойкую автоэмиссию.

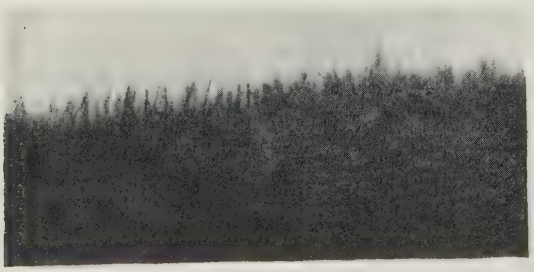


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Вискерсы окиси W (×400)

Рис. 5. Отдельный вискерс окиси W в электронном микроскопе (×8000)

Выражаем благодарность Н. В. Ковалевой за помощь в наблюдении автоэмиссии с полупроводниковых вискерсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Herring, J. K. Galt, Phys. Rev., 1952, **85**, 6, 1060.
2. G. W. Sears, Acta Metallurgica, 1955, **3**, 4, 361.
3. G. W. Sears, Acta Metallurgica, 1955, **3**, 4, 367.
4. R. Gomer, J. Chem. Phys., 1958, **28**, 3, 457.
5. A. J. Melmed, R. Gomer, J. Chem. Phys., 1959, **30**, 2, 586.
6. Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг, Успехи физ. наук, 1959, **67**, 4, 625.
7. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматгиз, 1958.
8. Г. Н. Шуппе, Электронная эмиссия металлических кристаллов, Изд. САГУ, Ташкент, 1959.
9. R. Bernadzikowski, A. Grohman, J. Rafalowicz, XV Zjazd Fizikow Polskich, Torun, 10—13 IX, 1959.

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АВТОЭЛЕКТРОННОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОННОМ ПРОЕКТОРЕ*

Л. И. Экертова, К. Машек

В электронном проекторе обычной конструкции с вольфрамовым острием измерялась зависимость автоэлектронного тока от времени после скачкообразного включения анодного напряжения. Измерения проводились при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст.

Было обнаружено, что эмиссионный ток возрастает в течение нескольких десятков секунд, а затем остается постоянным. Если проектор оставался некоторое время выключенным, явление после повторного включения повторялось.

Измерялась зависимость времени нарастания тока от времени, в течение которого проектор не работал (в дальнейшем называем его «временем адсорбции»). Температура острия выдерживалась постоянной. Острие нагревалось прохождением тока через дужку, на которой было прикреплено. Оказалось, что время нарастания тока возрастает со временем адсорбции до определенного значения и затем остается постоянным. Конечное значение времени нарастания тем ниже, чем выше температура острия.

Предполагается, что описанные явления обусловлены процессами адсорбции и десорбции веществ, повышающих работу выхода острия. При выключенном напряжении происходит адсорбция, при включенном напряжении — устранение адсорбированного слоя, который является, вероятно, более чем мономолекулярным. Предполагается также, что устранение молекул происходит вследствие бомбардировки острия положительными ионами и также вследствие десорбции в сильном электрическом поле.

Поступило в редакцию
21 XII 1959

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АВТОЭЛЕКТРОННЫХ ЭМИТТЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ИЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ВОЛЬФРАМА

Н. М. Алпатова

В связи с тем, что исследование автоэлектронной эмиссии тугоплавких металлоподобных соединений (ZrC) и полупроводников (Ge) представляет значительный интерес, были разработаны электрохимические методы получения автоэмиттеров (острий) из вышеуказанных материалов. Предложен также метод получения острий различной конфигурации (с различными углами) при приблизительно одинаковом радиусе закругления.

Электрохимический способ получения автоэлектронных эмиттеров нашел широкое применение в электронике [1].

При разработке методики получения регулярных острий из ZrC с радиусом закругления 1—1,5 *мк* были также предприняты попытки изучить механизм процесса, что позволит в будущем более сознательно подходить к выбору электролитов и режимов.

В литературе методы получения автоэмиттеров носят название методов электрохимического травления, однако в действительности речь идет об электрохимической полировке, теория которой в применении к металлам разработана довольно подробно [2]. Как было выяснено, общие положения теории электрополировки металлов справедливы и для металлоподобных соединений типа карбидов и боридов. Однако в случае двухкомпонентных систем анодный процесс может осложняться избирательным растворением одного из компонентов.

Можно сформулировать общие требования, которым должен удовлетворять раствор, применяемый для получения автоэмиттеров: 1) возможность получения вязкого слоя или плохо проводящей ток пленки, особенно во впадинах нерегулярностей, что обеспечило бы процесс электрополировки с одновременным растворением обоих компонентов, т. е. получение регулярной поверхности; 2) возможность работы при небольших напряжениях; 3) минимальное химическое воздействие на материал эмиттера; 4) достаточная электропроводность раствора.

Объектами исследования служили поликристаллические штабики ZrC с размерами $0{,}7 \times 0{,}7 \times 10$ *мм* непосредственно после горячего прессования, или после дополнительной прокалки в вакууме (2800° С, 48 *час*), или проплавленные в вакууме.

* Подробная статья опубликована в Чехосл. физ. ж., 1959, 9, 512—516.

Удовлетворительные результаты удалось получить только со штабиками, проплавленными в вакууме. По предварительным данным аналогичным образом ведут себя образцы из ZrC, проплавленные в аргоне, однако это нуждается в дальнейшей проверке.

Поскольку процессу электрополировки металлов свойственна весьма своеобразная форма кривых ток — анодный потенциал, было интересно снять эти кривые и для металлоподобного соединения ZrC. В этом случае анодом служил торец проплавленного штабика, боковые поверхности которого были изолированы плексигласом. Предварительные опыты показали, что ход кривых ток — напряжение идентичен кривым ток — потенциал, поэтому снимались кривые ток — напряжение по схеме, представленной на рис. 1. Для измерения тока включалось сопротивление 100 *ом*, падение напряжения на котором записывалось при помощи автоматического потенциометра ЭПП-09. Напряжение регистрировалось при помощи катодного повторителя, на выходе которого включался шлейфовый осциллограф (шлейф 10 *ом*). Ламповый потенциометр ЛП-5 позволял измерить потенциал анода относительно каломельного электрода сравнения.

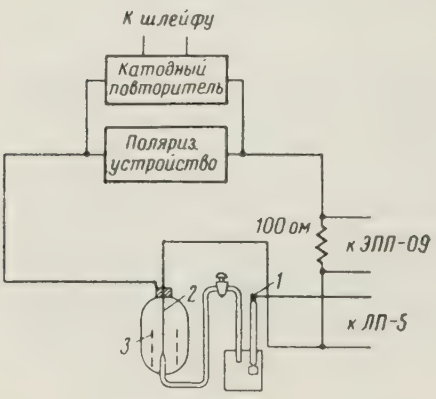


Рис. 1. Общая схема для снятия поляризационных кривых:

1 — электрод сравнения (каломельный полуэлемент); *2* — анод; *3* — катод (спираль из платины)

При снятии кривых ток — напряжение применялось электронное поляризующее устройство (генератор пилы), напряжение которого линейно возрастало во времени (цикл — 60 *сек*). При сравнении кривых ток — напряжение с кривыми ток — потенциал в качестве источника питания применялась батарея щелочных аккумуляторов.

Когда не проводилось измерение потенциалов, образец (анод) опускался при помощи микрометрического винта в центр электролизера, которым служил стакан с платиновой спиралью по стенкам (катод). В некоторых опытах двигался стакан, а штабик оставался неподвижным. Электролиз проводился при комнатной температуре по обычной схеме при постоянном потенциале. В экспериментах использовались два режима: статический и импульсный. Импульсный режим необходим для дозировки и возможности использования в некоторых случаях высокого напряжения. Длительность импульса задавалась при помощи реле времени.

В качестве электролитов были применены растворы KOH, $HNO_3 + Na_2SiF_6, H_2SO_4$. $HNO_3 +$ HCl, СР-4, HF, KF. Напряжение изменялось от 1 до 200 *в*. Наилучшие результаты были получены для случая с KF в ограниченном интервале концентраций. Характеристики исследованных растворов KF приведены в таблице.

№ раствора	% весовой	Удельн. вес при 18°С	Удельн. электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Примечание
1	2,04	1,019	0,036	быстро истощается
2	4,16	1,040	0,066	можно получить регулярную поверхность, если напряжение превышает 1,5 *в*
3	7,59	1,090	0,114	нерегулярная поверхность со слоем элементарного С
4	14,40	1,150	0,178	нерегулярная поверхность со слоем элементарного С

Концентрация F' контролировалась весовым методом, предложенным Т. И. Бадеевой [3].

При быстром снятии кривых ток — напряжение для раствора № 2 были получены кривые, одна из которых представлена на рис. 2. Ход кривой аналогичен ходу кривых, характерных для режима электрополировки металлов.

Для раствора № 3 и на подобной же кривой отсутствует максимум, а для раствора № 4 горизонтальный участок слабо выражен. Из рис. 2 ясно, что напряжение должно превышать 1,5 *в* (подъем кривой).

На основании опытных данных можно сделать следующие выводы о механизме процесса: при анодной поляризации ZrC в растворе № 2 после достижения определенного потенциала (потенциал максимума) образуется плохо проводящая пленка, которая тормозит растворение и вызывает появление горизонтального участка на кривой ток — напряжение. Наличие пленки играет двойную роль: а) позволяет достичь столь электроположительного потенциала, при котором происходит одновременное растворение обоих компонентов ZrC; б) обеспечивает превращение травления в электрополировку.

Первичным продуктом растворения является, вероятно, пленка, состоящая из $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [4]. При достижении определенного потенциала (начало подъема кривой) прежде всего на выступах микроповерхности начнется разряд ионов OH', вследствие чего произойдет подкисление приэлектродного слоя. Известно, что ZrF_4 хорошо растворим в растворах HF [4—5]. При этом на выступах будет происходить разрушение пленки, выступы начнут растворяться, что и обеспечит получение регулярной поверхности. Чтобы пузырьки выделяющегося O_2 не мешали электрополировке, необходимо создать условия, способствующие отрыву газовых пузырей от поверхности, т. е. пропустить достаточно большой ток, поэтому оптимальными следует считать напряжения 5—20 *в*.

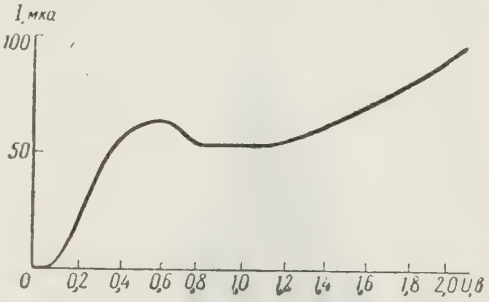


Рис. 2. Кривая ток — напряжение для анодной поляризации в 4%-ном (вес.) растворе

В случае раствора № 4 на кривой ток — напряжение отсутствует горизонтальный участок, что говорит о том, что нет тормозящей пленки, которая, вероятно, не может образоваться ввиду ее растворимости в более концентрированных растворах KF.

С ходом поляризационных кривых согласуется также следующее наблюдение. При длительном электролизе с ZrC-анодом в растворах № 1 и 2 накапливается нерастворимый осадок, который, очевидно, сходен по составу с тормозящей пленкой. Если осадок отделить и внести в растворы KF различной концентрации, то в растворах № 1 и 2 осадок не растворяется, в растворе № 3 растворим в значительной мере, в растворе № 4 растворяется хорошо.

В связи с тем, что длина проплавленной части штабика была сначала очень мала (0,3—0,6 *мм*) и нельзя было использовать метод автоматического травления [1], для получения острия конец штабика (часть проплавленной длины) покрывался тонким диэлектрическим слоем (например, плексигласом), затем штабик погружался в раствор на глубину проплавленной части и включался ток. Сначала электролиз ведется при напряжениях 15—20 *в* в статическом режиме, затем напряжение постепенно снижается до 5 *в*. Так как нижний конец изолирован, то образуется перетяжка. Когда перетяжка делается достаточно тонкой, статический режим заменяется импульсным ($U = 5$ *в*, $\tau = 0{,}05$—$0{,}1$ *сек*). Применение импульсов позволяет избежать затупления острия после перетравливания. Все операции осуществлялись под микроскопом МБС-1.

Подобным методом можно получить острия с радиусом закругления 1—1,5 *мк* (рис. 3).

При экспериментах с германием схема электролиза была снабжена двумя переключателями, один из которых обеспечивал реверсию тока в случае необходимости, второй позволял переключать схему на питание постоянным или переменным током.

Объектами исследования служили штабики из монокристаллов германия *p*- и *n*-типа с различными сопротивлением и ориентацией.

После обезжиривания производилось предварительное химическое травление в растворе CP-4 с целью уменьшения сечения до $0{,}4 \times 0{,}4$ *мм*.

Было исследовано много электролитов (CP-4, HF, NaOH, KOH) различной концентрации. Наилучшие результаты для германия *p*-типа были получены в растворах NaOH или KOH с оптимальной концентрацией 0,1 %. Более разбавленные растворы слишком быстро истощаются, более концентрированные дают нерегулярную поверхность. Оптимальная плотность тока 0,1—0,5 $a/см^2$.

Контролировать процесс по напряжению неудобно из-за различного удельного сопротивления германия.

При тех же условиях германий *n*-типа покрывался пассивной пленкой желтого цвета. Под пленкой поверхность оказывалась крайне нерегулярной. Подобное различие наблюдалось многими авторами [6]. Пассивная пленка может быть удалена химическим путем в растворе CP-4 или путем катодной обработки в 0,1% растворе KOH. Последнее связано, вероятно, с тем, что при катодной обработке приэлектродное пространство защелачивается вследствие разряда H^+-ионов, что и способствует растворению

пленки окислов германия. Все это навело на мысль использовать для травления германия n-типа переменный ток частоты 50 *гц*. При плотностях тока 0,1—0,5 $a/см^2$ удалось получить регулярную поверхность. Для получения острий с необходимым радиусом закругления (1,0—0,5 *мк*) была использована способность германия наиболее интенсивно растворяться на границе электролит — воздух, где образуется перетяжка. Конец штабика, погруженного в электролит на 3—5 *мм*, можно изолировать плексигласом, так как здесь травление идет достаточно интенсивно.

После образования перетяжки (0,2—0,3 *мм*) штабик опускается глубже (на 1—2 *мм*) и перетравливается до конца.

Острие из n-германия представлено на рис. 4.

Для получения W-острий с различными углами также была применена методика изоляции конца острия, полученного методом автоматического травления из проволоки диаметром 0,1 *мм*. Электролит — 20% раствор NaOH или KOH. После изоляции части острия оно погружалось в электролит и перетравливалось в месте, где кончается изоляция. Напряжение 20 *в* подавалось импульсами при помощи реле времени. Измене-

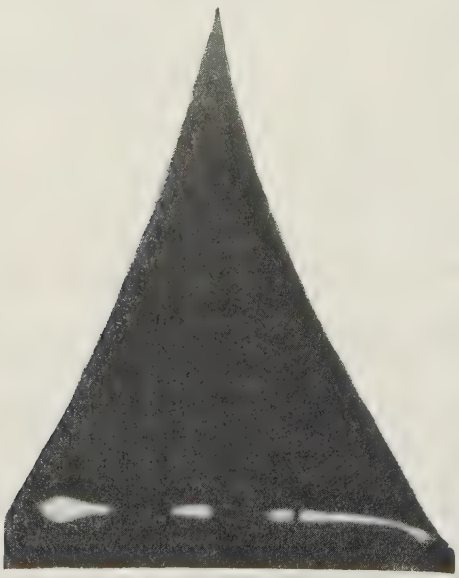


Рис. 3. Острие из карбида циркония, увеличение 600 раз

Рис. 4. Острие из германия n-типа, увеличение 600 раз

ние угла можно получить как изменением режима, так и повторением процедуры изоляции и травления. Исходный угол острий 10—12°; после изоляции острия на половину длины получаются острия с углом 29—35°; после максимально возможной изоляции острия получается угол 45—55°; вторичная изоляция (т. е. изоляция конца острия с углом 45—55°) дает острия с углом 70—75°.

С уменьшением напряжения травления угол острия несколько уменьшается. Например, при снижении напряжения с 20 до 10 *в* угол уменьшается примерно на 4—5°. Однако дальнейшее повышение напряжения ограничено опасностью разрушения плексигласовой изоляции.

Хотя данная методика была применена в случае вольфрамовых острий, она может использоваться и для формирования острий из других веществ.

Свойства острий, полученных данным методом, описаны в работе М. И. Елинсона и В. А. Горькова [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Елинсон, В. А. Горьков, Г. Ф. Васильев, Радиотехника и электроника, 1957, 2, 2, 204; М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматиздат, 1958.
2. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, I, Металлургиздат, 1953; Л. Я. Попилов, Электрополировка металлов, Машгиз, 1947; Н. П. Федотьев, С. Я. Грилихес, Электрохимическое травление, полирование и оксидирование металлов, Машгиз, 1957; В. Тегарт, Электро

литическое и химическое полирование металлов, ИЛ, 1957; К. П. Баташев, Тр. совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953; Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, В. А. Дмитриев, Тр. совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953.
3. Т. И. Бадеева, Заводск. лаборатория, 1955, **21**, 787.
4. И. В. Тананаев, Л. С. Гузеева, Химия редких элементов, Изд. АН СССР, 1955, вып. 2.
5. О. А. Сонгина, Редкие металлы, Металлургиздат, 1955.
6. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, 1958, **32**, 5, 1103; 1958, 32, 2, 413.
7. М. И. Елинсон, В. А. Горьков, А. А. Яснопольская, Г. А. Кудинцева, Радиотехника и электроника, 1960, 5, 8, 1318.

Поступило в редакцию
21 XII 1959

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

По решению редколлегии журнала «Радиотехника и электроника» максимальный объем оригинальных статей, публикуемых в журнале, не должен превышать 15 страниц машинописного текста через два интервала, считая 1800 знаков на страницу. Число рисунков не должно превышать 7. Статьи, превышающие этот объем, как правило, к публикации приниматься не будут.

CONTENTS

PAPERS PRESENTED TO THE 9-TH ALL-UNION CATHODE ELECTRONICS CONFERENCE

(Moscow, Oct. 21—28, 1959)

Timofeev P. V., Simchenko Yu. A. β-electrons emission in vacuum and its application . . . 1197
Shrednik V. N. Dependence of film cathodes workfunction on degree of coating . 1203
Komar A. P., Savchenko V. P., Shrednik V. N. Adsorption, migration and evaporation of Be evaporated on W-monocrystal . . . 1211
Shishkin Yu. G., Sokolskaya I. L. Work-function of gold — barium and copper — barium systems . . . 1218
Kirsanova T. S., Shulman A. R., Engovatova N. I. Emission properties of BaO thin films on metal substrates . . . 1225
Djubua B. Ch., Popov B. N. Some emission and adsorption properties of W — O — Ba systems . . . 1233
Bolshov V. G. Electron emission of Ge and Ge with Cs . . . 1241
Bondarenko B. V., Ostapchenko E. P., Tsarev B. M. Thermoionic properties of alkaliearth metals tungstates . . . 1246
Kulvarskaya B. S., Maslovskaya R. S. Thermoemission and vapour pressure of rare-earth metal oxides . . . 1254
Dubinina E. M., Pytieva M. B. On some special features of hollow-type cathodes 1261
Lifshits T. M., Kokina N. G., Politova N. M. Photoelectric properties of Mg — Ba alloys . . . 1267
Nachodkin. N. G., Romanovskii V. A. Kinetics of electron movement at secondary emission from thin films of metals and semiconductors . . . 1275
Petsel B. Investigation of KCl and KBr secondary electron emission . . . 1284
Appelt G. Secondary electron emission of Sb — Cs and Bi — Cs films . . . 1291
Iasnopolskii N. L., Alekseeva A. P., Kofanova T. I. Some problems of excited conductance . . . 1299
Piatnitskii A. I. Electron currents amplification by electron irradiation of semiconductors . . . 1309
Kompaneets A. S. Influence of a space charge on field emission . . . 1315
Elinson M. I., Gorkov V. A., Iasnopolskaya A. A., Kudintseva G. A. Investigations of pulse field emission at high current densities . . . 1318
Zubenko Yu. V., Sokolskaya I. L. Field emission of a carbided and thoriated carbided tungsten . . . 1327
Kreinina G. S., Selivanov L. N., Shumskaya T. I. Emission and conductance of a cathode of a condenser type . . . 1338
Komar A. P., Savchenko V. P., Shrednik V. N. A new method of preparation of field emission emittars of fusible metals and alloys . . . 1342

BRIEF REPORTS

Mashkova E. S. Secondery emission of segnetoelectric monocrystals. . . . 1347
Sirotenko I. G., Spivak G. V., Groman A. Field emission from semiconductor whiskers . . . 1348
Ekertova L. I., Mashek K. Time dependence, of field emission current in an electron projector . . . 1351
Alpatova N. M. Electrochemical methods of producing experimental field emission emitters of different shape from zirconium, germanium and tungsten carbides 1351

6/7

Цена 13 руб. 75 коп.